



# Synthèse réactive de Composites à Matrice Métallique

Nassim Samer

## ► To cite this version:

Nassim Samer. Synthèse réactive de Composites à Matrice Métallique. Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1057 . tel-01392819

**HAL Id: tel-01392819**  
**<https://theses.hal.science/tel-01392819>**

Submitted on 4 Nov 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2016LYSE057

# **THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de

**L'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 34  
Ecole Doctorale Matériaux Lyon**

**Spécialité de doctorat :  
Matériaux**

Soutenue publiquement le 12/05/2016, par :

**Nassim SAMER**

---

## **Synthèse réactive de Composites à Matrice Métallique**

---

Devant le jury composé de :

JOUBERT, Jean-Marc  
WEBER, Ludger  
LAY, Sabine  
LEPETITCORPS, Yann  
CHAFFRON, Laurent  
GOURDET, Sophie  
DEZELLUS, Olivier  
ANDRIEUX, Jérôme

D.R.  
M.E.R.  
D.R.  
Professeur  
Ingénieur  
Ingénieur  
M.C.F.-HDR  
M.C.F.

CNRS  
EPFL  
CNRS  
Université Bordeaux I  
CEA-Saclay  
AIRBUS-Group  
Université Lyon I  
Université Lyon I

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur  
Invité  
Invitée  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse







# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

**M. François-Noël GILLY**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Il ne faut pas perdre courage, si l'on ne réussit pas d'abord en quelque expérience. Car c'est en la répétant plusieurs fois, qu'on vient à bout de bien exécuter, avec exactitude, ce qui est dit.

George Atwood

Description d'une machine nouvelle de dynamique, 1780.

## Remerciements

Chaque pierre sur votre chemin peut vous faire chuter, mais si chacun ramasse une pierre, on peut construire un bel édifice. Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans toutes les personnes qui y ont contribué d'une manière ou d'une autre.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs, Olivier Dezellus et Jérôme Andrieux. Ils m'ont permis d'effectuer une thèse à un moment où j'étais vraiment dans le doute. Ils ont su me guider, me soutenir tout au long de ces années de par leur disponibilité, leur patience et leurs savoirs. Je n'aurais pas pu espérer de meilleurs encadrants.

Je tiens à remercier sincèrement Messieurs Jean-Marc Joubert et Ludger Weber qui me font l'honneur d'avoir accepté de rapporter mon travail, Mesdames Sophie Gourdet et Sabine Lay, Messieurs Yann Lepetitcorps et Laurent Chaffron qui ont accepté de faire partie du jury.

Ce projet n'aurait pas été possible sans l'implication de nos partenaires. Merci à Laurent Chaffron et Hiroki Kurita du CEA-Saclay, Sophie Gourdet d'Airbus Group, Olivier Martin et Nikhil Karnatak de Mecachrome.

Je remercie tous les membres du LMI que j'ai eu beaucoup de plaisir à côtoyer pendant ces trois années, notamment, Christian Brylinski pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et Gabriel Ferro pour m'avoir intégré au sein de l'équipe. Les membres de l'équipe pour leur bonne humeur, leur disponibilité, leur professionnalisme. Véronique, François, Bruno, Laurent, Gaby, Alexandre, Jonathan, nos pauses du midi vont me manquer.

Merci à Patricia et Fabienne de leur soutien indéfectible au cours de mes croisades administratives et pour tout le reste.

Merci à Bruno et François, pour leur attention, leur aide, sans vous mes manip n'auraient pas tourné aussi rond. Travailler à vos côtés aura été enrichissant. Rodica, merci pour nos discussions, scientifiques et culinaires.

Jonathan, Alexandre, Selsa, Jade, Alexandre (l'autre), Yvain, Guillaume avec qui j'ai pu partager les joies et les peines de la vie de thésard. Merci pour les bons moments qu'on a partagés, pour l'entraide et les à-côtés.

Merci à Marie, Michel, Agnès, Fabien, Jérémie, Sandrine, Anne-Laure, Loïc, Adeline, Robin... partenaires du « Chat Perché », parfois anciens thésards et vrais docteurs, pour leurs

encouragements, leur empathie, leurs coups de main quand j'en ai eu besoin et pour tous les bons moments qu'on passe et qu'on passera encore ensemble.

Merci à Marie-Christine, qui a toujours cru en moi, parfois plus que je n'y croyais moi-même.

A tous mes amis qui ont accepté que je sois pour un temps un ami indigne sans jamais m'en vouloir. Zimo, El-Harry, Fifi, Nary, Pumpkin, Halla, Lafouine, MiniPouss, Pénélope, Tonio et les autres. Promis, bientôt je sortirai de ma grotte.

A Claude, Touareg, j'aurais aimé t'annoncer que j'étais arrivé au bout de ce projet.

Merci à ma famille qu'elle soit proche ou éloignée mais qui a su rester présente aux moments où j'avais besoin d'elle. Merci de votre soutien, de vos encouragements, de votre patience... il en fallait. Merci à Timothé et Clara d'avoir compris que leur papa avait beaucoup de travail, et d'avoir su s'adapter à la situation avec autant d'aisance. Merci à mon Namoureuse parfaite, pour ton soutien, ta patience, ton optimisme et pour avoir été là tout simplement.

## Résumé

En raison de leur propriétés spécifiques élevées, par rapports aux alliages légers, les Composites à matrice métallique (CMM) représentent des matériaux d'intérêt pour des applications de haute technologie dans les domaines aéronautique et aérospatiale. Les CMM les plus couramment utilisés sont à renfort particulaire, ou PRMMC, et à matrice Al en raison de leur faible densité.

Cette thèse porte sur la mise au point de PRMMC à renfort nanométrique par une voie de synthèse réactive globale. En raison des normes encadrant l'usage des nanomatériaux et visant à limiter l'exposition des usagers et de l'environnement, la manipulation de poudres de taille nanométrique est coûteuse et problématique dans le cadre d'un usage industriel. La nouvelle voie de synthèse qui a été développée dans le cadre de cette thèse a permis de démontrer la faisabilité de composites à matrice métallique et à renfort particulaire nanométrique, dimension moyenne de 30 nm, sans avoir recourt initialement à des poudres de taille nanométrique.

Le procédé étudié consiste en une réaction chimique à haute température entre deux matériaux précurseurs qui conduit à la formation *in-situ* non seulement du renfort mais aussi de la matrice. Par rapport aux techniques de synthèse classiques, cette technique permet de synthétiser des nanoparticules *in situ* et d'en contrôler la taille. De plus, la matrice et le renfort étant co-produits par la réaction à haute température, l'interface entre les deux phases est exempte de couches d'oxydes, ce qui lui assure une très bonne adhésion.

Dans le cadre du projet ANR NanoTiAl, la faisabilité de cette nouvelle méthode a été étudiée à travers le cas d'un composite à matrice aluminium renforcé par des particules de carbure de titane (TiC). Les synthèses ont été réalisées entre 900°C et 1000°C à partir d'un couple de précurseurs incluant le graphite et un aluminure de titane (Al<sub>3</sub>Ti). Le composite obtenu, caractérisé par un taux de renfort élevé de 34wt.%, possède un module de Young de 106 GPa, un allongement maximal à la rupture de 6% ainsi qu'une énergie à rupture de l'ordre de 28 J.cm<sup>-3</sup>. Ces valeurs démontrent un compromis entre résistance et capacité d'endommagement original et particulièrement intéressant, jamais observé dans la littérature pour des composites d'une teneur en renfort aussi importante. La caractérisation fine de la microstructure du composite ainsi que du renfort TiC après extraction du composite massif, ont permis de mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre dans cette voie de synthèse réactive. Enfin, sur la base de la compréhension obtenue dans le cas du composite Al/TiC, des critères ont été identifiés permettant d'aller vers une généralisation de ce procédé de synthèse. La pertinence de cette généralisation a finalement pu être démontrée par quelques mises en application à d'autres systèmes.

**Mots Clés :** Synthèse réactive, Composite à Matrice métallique (CMM) à Renfort Particulaire (PRMMC, Cf. Abstract), Nanoparticules.



## **Abstract**

### **Reactive synthesis of Metal Matrix Composites**

Metal Matrix Composites (MMCs) have attracted research and industrial attentions as materials for high technological applications in the aeronautic and aerospace industry. The MMCs differ by their high specific mechanical properties compared to light weight alloys. The most commonly used are the Particulate Reinforcement Metal Matrix Composites (PRMMCs), especially the Al based matrices because of their low density.

This thesis deals with the reactive synthesis of PRMMCs reinforced by nanoparticles. Because of the standards governing the use of nanomaterials to limit the exposure of users and environment, handling nanoscaled powders is very problematic and expensive in industry. Furthermore, the cost of this kind of processes is very high. This new synthesis route, developed during this thesis, shows the feasibility of PRMMCs reinforced by nanosized particles, with a mean size of 30 nm, without using any starting nanoparticles.

The process consists in a chemical reaction at high temperature between precursor materials which leads to form both of the matrix and the reinforcement phase. Compared to conventional synthesis techniques as stir casting, this route allows to synthesis nanoparticles in-situ and to control their size. In addition, the matrix and the reinforcement, which are formed by a reaction at high temperature, have an interface free of oxide layers which assures a good adhesion.

In the NanoTiAl project, the feasibility of this new method is illustrated in the case of an aluminium based composite reinforced by titanium carbide (TiC). The synthesis were realized between 900°C and 1000°C from a couple of precursors including graphite and titanium aluminide ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ). The resulting composite, characterized by a high reinforcement ratio (34 wt.%), presents a Young's modulus of 106 GPa, a maximum elongation of 6 % and a high toughness, about 28 J.cm<sup>-3</sup>. These values represent an uncommon compromise between strength and toughness never seen in the literature regarding to the high content of reinforcement.

The characterization of the composite microstructure and of the reinforcement phase, after extraction of the solid composite, allowed a better understanding of the reaction mechanism during the reactive synthesis. Finally, based on our understanding of the Al-TiC composite, criteria have been identified to generalize this synthesis process. This generalization was demonstrated with success in other systems

**Keywords :** Reactive synthesis, Particulate Reinforcement Metal Matrix Composite (PRMMC), Nanoparticles.

## Table des Matières

Introduction.....	19
Chapitre I : Bibliographie .....	25
I- CMM (usages et propriétés) .....	27
1- Généralités .....	27
2- CMM particulières .....	28
II- Procédés de synthèse.....	29
1- Métallurgie des poudres .....	29
2- Voie liquide .....	30
3- Synthèse réactive .....	32
a. Réaction par voie VLS .....	32
b. Réaction liquide/solide .....	32
c. Réaction en phase liquide .....	33
d. Synthèse réactive globale : renforts et matrice .....	34
III- Systèmes étudiés .....	37
1- Système Al-Ti-C .....	37
a. Description thermodynamique des systèmes binaires.....	37
- Système binaire Al-C .....	37
- Système binaire Al-Ti .....	38
- Système binaire C-Ti .....	39
b. Description thermodynamique du système Al-C-Ti .....	47
c. Les composites Al-TiC .....	51
- Métallurgie des poudres .....	52
- Voie liquide .....	52
- Synthèse réactive .....	53
- Propriétés mécaniques.....	54
- Vieillissement .....	56
2- Autres Systèmes.....	57
a. Présentation du système Al-B-C .....	57
b. Présentation du système Al-B-Ti .....	60
c. Présentation du système Mg-C-Si .....	61
Chapitre II : Méthodes expérimentales.....	63
I- Préparation des crus de précurseurs.....	65
1- Matériaux de départs .....	65
2- Broyage haute énergie .....	66
3- Compaction isostatique à froid .....	66

4- Traitements thermiques réalisés au CEA .....	66
5- Densification.....	66
II- Traitements thermiques des crus de précurseurs réalisés au LMI .....	67
1- Synthèse des composites .....	67
a. Four Aluminium liquide .....	67
b. Four de trempe vertical.....	71
2- Vieillissement des composites.....	73
III- Analyse du composite massif .....	74
1- Diffraction des rayons X .....	74
a. Principe .....	74
b. Préparation des échantillons .....	77
2- Caractérisation microstructurale .....	78
a. MEB et analyse EDX .....	78
b. MET.....	80
3- Analyse de composition par faisceau d'ions .....	81
IV- Analyse chimique dissociée du composite .....	81
1- Dispositif d'hydrolyse .....	83
a. Description.....	83
b. Calibration des volumes .....	85
c. Protocole d'hydrolyse.....	86
2- Analyse du gaz.....	86
a. Méthode $\mu$ GC.....	86
b. Calcul d'erreur .....	88
c. Courbe d'étalonnage.....	89
3- Caractérisation des résidus solides.....	90
a. Analyse morphologique des particules en microscopie électronique .....	90
b. Analyse chimique élémentaire (ICP) .....	91
c. Affinement Rietveld .....	91
Chapitre III : Résultats.....	97
I- Système Al-Ti-C .....	99
1- Propriétés mécaniques.....	100
2- Microstructure.....	105
3- Influence du temps .....	114
4- Influence de la température .....	135
5- Influence des précurseurs .....	151
6- Recherche de l'équilibre thermodynamique.....	153
7- Vieillissement .....	161

a.	Influence de la température.....	162
b.	Influence du temps .....	164
c.	Cinétique de la réaction .....	166
II-	Autres systèmes .....	169
1-	Système Al-B-C .....	169
a.	Réaction entre $AlB_2$ et Graphite.....	169
b.	Influence de la température.....	170
2-	Système Al-B-Ti : composite Al- $TiB_2$ .....	173
3-	Système Mg-Si-C : composite Mg-SiC.....	175
Chapitre IV :	Discussion.....	181
I-	Mécanisme réactionnel dans le système Al-TiC .....	183
1-	Première étape : nucléation initiale du renfort $TiC_z$ .....	183
2-	Deuxième étape : consommation du précurseur $\epsilon-Al_3Ti$ .....	185
3-	Troisième étape : évolution vers l'équilibre .....	188
4-	Caractérisation de l'équilibre.....	192
II-	Généralisation : quels critères pour obtenir un PRMMC par synthèse réactive ?.....	195
1-	Les équilibres entre phases .....	195
2-	Le cheminement réactionnel.....	195
3-	L'exothermicité de la réaction .....	197
III-	Synthèse et perspectives .....	200
Conclusion et Perspectives	.....	203
I-	Conclusions .....	205
II-	Perspectives .....	207
Annexes	.....	209
Références Bibliographiques	.....	219

## Table des figures

<b>Figure I.1 :</b> Représentation schématique des trois types de CMM classés selon leur géométrie [Cly93].	27
<b>Figure I.2 :</b> Morphologie des différents types de particules [Ish98].	28
<b>Figure I.3 :</b> Section isotherme à 1000°C du système Al-C-Ti selon Viala et al. [Via95] et principe de formation d'un composite Al-TiC à partir d'un mélange initial de précurseurs $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$ avec un ratio entre les deux précurseurs correspondant au point rouge.	36
<b>Figure I.4 :</b> Diagramme d'équilibre entre phases Al-C calculé à partir de l'optimisation de Gröbner et al. [Gro95].	38
<b>Figure I.5 :</b> Diagramme d'équilibre entre phases Al-Ti calculé à partir des travaux de Witusiewicz et al. [Wit08].	39
<b>Figure I.6 :</b> Diagramme d'équilibre entre phases C-Ti calculé à partir des travaux de Dumitrescu et al. [Dum99].	40
<b>Figure I.7 :</b> Schématisation de l'empilement atomique de Ti, C et O dans les composés : a) TiC, b) TiO [ILPI].	41
<b>Figure I.8 :</b> Evolution du paramètre de maille, $a$ , de $\text{TiC}_z$ (en Angströms) en fonction de la stoechiométrie [Sto67].	42
<b>Figure I.9 :</b> Valeurs (en nm) du paramètre de maille, $a$ , en fonction de la fraction atomique, $x$ , pour les solutions cubiques $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ , $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_{x/2}\text{O}_{x/2}$ d'après [Len95, Neu72, She02, Val03] (figure reprise de [Cou11]).	43
<b>Figure I.10 :</b> Diagramme pseudo-ternaire du système TiN-TiC-TiO à 1100°C indiquant les courbes d'iso-paramètre de maille dans la solution solide $\text{Ti}(\text{C},\text{N},\text{O})$ en Angströms d'après Neuman et al. [Neu72].	44
<b>Figure I.11 :</b> Section isotherme partielle côté riche en Ti du système Ti-C-O à 1500°C indiquant les courbes d'iso-paramètre de maille dans la solution solide $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$ en Anströms d'après Vicens et Chermant [Vic72].	46
<b>Figure I.12 :</b> Section isotherme à 1000°C du système Al-C-Ti : a) selon Viala et al. [Via95], b) selon Pietzka et al. [Pie94], c) selon Witusiewicz et al. [Wit15].	48
<b>Figure I.13 :</b> Représentation schématique du coin riche en Al de la section isotherme du système Al-C-Ti à 1300K selon Frage et al. [Fra98].	50
<b>Figure I.14 :</b> Section isotherme à 500°C du système Al-C-Ti selon Witusiewicz et al. [Wit15], le point rouge correspond à la composition théorique obtenue à partir du mélange initial de précurseurs $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$ .	51
<b>Figure I.15 :</b> Taux d'allongement maximal en fonction de la fraction volumique de TiC d'après la littérature (la ligne en pointillés représente la tendance générale donnée par ces résultats).	55
<b>Figure I.16 :</b> Valeur de la résistance à la traction et de l'énergie à la rupture pour des PRMMC à matrice Al et renfort TiC d'après la littérature (le taux de renfort en fraction volumique est indiqué entre parenthèses).	56
<b>Figure I.17 :</b> Section isotherme du système Al-B-C à 1000°C proposée par Grytsiv et Rogl [Gry04] et principe de formation d'un composite Al- $\tau_3$ à partir d'un mélange initial de précurseurs $\text{AlB}_2 + \text{C}$ avec un ratio entre les précurseurs correspondant au point rouge.	58
<b>Figure I.18 :</b> Diagramme de phase binaire Al-B [Gry09].	59
<b>Figure I.19 :</b> Section isotherme du système Al-B-Ti à 900°C d'après Witusiewicz et al. [Wit09] et principe de formation d'un composite Al-TiB <sub>2</sub> à partir d'un mélange initial de précurseurs $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$ et $\text{AlB}_2$ avec un ratio entre les deux précurseurs correspondant au point rouge.	60

**Figure I.20** : Représentation schématique de la section isotherme à 727°C du système ternaire Mg-C-Si [Epi93] et principe de formation d'un composite Mg-SiC à partir d'un mélange initial de précurseurs  $Mg_2Si$  et C avec un ratio entre les deux précurseurs correspondant au point rouge. ....61

<b>Figure II.1</b> : Four aluminium liquide : a) schéma, b) photo. ....	68
<b>Figure II.2</b> : Dispositif contenant l'échantillon : a) vue éclatée creuset + bouchon, b) creuset et bouchon montés, c) système de maintien du creuset dans le bain Al-Si. ....	69
<b>Figure II.3</b> : Température du creuset en fonction du temps lors de l'essai de calibration ( $HR_{max}$ : maximum heating rate, $CR_{max}$ : maximum cooling rate). ....	70
<b>Figure II.4</b> : Four de trempe vertical : a) schéma de principe, b) photo. ....	72
<b>Figure II.5</b> : Géométrie des creusets en graphite utilisés avec le four de trempe (dimensions en mm). ....	73
<b>Figure II.6</b> : montage du four radiant : a) schéma, b) photo. ....	74
<b>Figure II.7</b> : Diffractogramme RX d'un composite Al-TiC. ....	75
<b>Figure II.8</b> : Schéma de la géométrie Bragg-Brentano utilisée sur les diffractomètres. ....	77
<b>Figure II.9</b> : Principe de l'analyse dissociée d'un composite à matrice métallique et renfort céramique. ....	82
<b>Figure II.10</b> : Dispositif d'hydrolyse : a) schéma, b) photo. ....	84
<b>Figure II.11</b> : Courbe d'étalonnage réalisée à partir de mesures de la teneur en $Al_4C_3$ d'échantillons Al- $Al_4C_3$ . ....	89
<b>Figure II.12</b> : Exemple d'affinement sur le renfort TiC extrait d'un PRMMC traité thermiquement à 1000°C pendant 64 min. ....	93

<b>Figure III.1</b> : Diffractogramme du composite Al-34.wt%TiC réalisé sur une section de l'éprouvette de traction T2. ....	100
<b>Figure III.2</b> : Valeur de la résistance à la traction et de l'énergie à la rupture pour des PRMMC à matrice Al et renfort TiC (le taux de renfort en fraction volumique est indiqué entre parenthèses). ....	103
<b>Figure III.3</b> : Faciès de rupture de l'éprouvette de traction (T3) du composite Al-34wt.%TiC observé au MEB : a) vue générale (grossissement x400), b) vue détaillée d'un cristal de $Al_3Ti$ (x2500), c) vue détaillée des cavités contenant les particules de renfort (x30000). ....	104
<b>Figure III.4</b> : Taux d'allongement maximal en fonction de la fraction volumique de TiC pour Al-34wt.%TiC et d'après la littérature. ....	105
<b>Figure III.5</b> : Vue générale de la microstructure du composite Al-34wt.%TiC (MEB, x1000). ....	106
<b>Figure III.6</b> : Vue MEB des principaux domaines du composite Al-TiC, a) domaine non renforcé (x30000), b) domaine renforcé (x60000). ....	107
<b>Figure III.7</b> : Images MET du composite Al-34wt.%TiC : a) domaine renforcé, b) interface entre une particule de renfort et la matrice Al (Observations réalisées par T. Miyazaki, Université de Tohoku, Sendai, Japon). ....	108
<b>Figure III.8</b> : Diffractogramme et affinement Rietveld du résidu solide obtenus après dissolution acide de la matrice du composite Al-34wt.%TiC. ....	109
<b>Figure III.9</b> : Distribution en taille des particules de renfort $TiC_z$ : a) obtenue à partir de l'observation des résidus solides au MEB, b) obtenue à partir de l'observation du domaine renforcé du composite Al-TiC en MET. ....	112
<b>Figure III.10</b> : Diffractogramme du composite Al-42wt.%TiC obtenu par T.T. à 1000°C-1min du cru $Al_3Ti + C$ (Réf. HK08-001). ....	115

<b>Figure III.11 :</b> Vue générale au MEB de la microstructure du composite HK08-001 après un traitement de 1 minute à 1000°C.....	116
<b>Figure III.12 :</b> Vue MEB du composite HK08-004 (T.T. à 1000°C – 64 min), à fort grossissement (x20000). ....	117
<b>Figure III.13 :</b> Evolution du taux de $Al_4C_3$ dans le composite Al-TiC en fonction du temps de traitement thermique à 1000°C. ....	118
<b>Figure III.14 :</b> Diffractogrammes comparés des résidus solides obtenus après dissolution sélective acide des compacts $Al_3Ti$ -C traités à 1000°C pendant 1, 4, 16 et 64 minutes. ....	120
<b>Figure III.15 :</b> Vues MEB des particules de renfort extrait (T.T. 1000°C) / Distribution en taille des particules de renfort, résultats obtenus à partir de l'observation de la phase solide résiduelle extraite au MEB.....	122
<b>Figure III.16 :</b> Evolution de la taille moyenne des cristallites et des particules de la phase B1_FCC en fonction du temps de traitement thermique à 1000°C.....	123
<b>Figure III.17 :</b> Résultats de l'affinement du diffractogramme obtenu sur les résidus de l'hydrolyse du composite HK08-001 (T.T. 1000°C – 1min) en utilisant le modèle lacunaire en carbone présenté au chapitre I.....	125
<b>Figure III.18 :</b> Evolution du paramètre de maille dans le système binaire C-Ti en fonction du rapport C/Ti [Sto67] et positionnement du résultat de l'affinement Rietveld préliminaire (croix rouge).....	126
<b>Figure III.19 :</b> Résultats de l'affinement du diffractogramme obtenu sur le résidu solide de l'hydrolyse du composite HK08-001 (T.T. 1000°C – 1 min) en utilisant le modèle lacunaire en carbone, oxygène et titane présenté au chapitre I.....	128
<b>Figure III.20 :</b> Composition de la phase B1_FCC déterminée par affinement Rietveld sur les particules de renfort extraites du composite, en fonction du temps de traitement thermique à 1000°C. Les compositions sont reportées sur l'isotherme à 1500°C reporté par Vicens et al. illustrant l'étendue du domaine de solution solide ainsi que les courbes d'isoparamètre de maille [Vic72]. ....	131
<b>Figure III.21 :</b> Evolution du paramètre de maille de la phase B1_FCC au cours d'un traitement thermique à 1000°C. La limite supérieure à 432,8 pm correspond au paramètre choisi comme référence pour la composition binaire $TiC_{0.98}$ . ....	132
<b>Figure III.22 :</b> Diffractogramme du composite $Al_3Ti + C$ traité pendant 20 secondes à 900°C (Réf. HK08-009). ....	137
<b>Figure III.23 :</b> Evolution des pics 111 et 200 de la phase B1_FCC dans le composite $Al_3Ti + C$ aux différents temps de traitements à 900°C (Réf. HK08-005, 006, 007 et 008)..	138
<b>Figure III.24 :</b> Vue générale de la microstructure du composite HK08-005 traité à 900°C – 1 min. ....	139
<b>Figure III.25 :</b> Evolution des taux de $Al_4C_3$ dans le composite Al-TiC en fonction du temps et de la température de traitement thermique.....	140
<b>Figure III.26 :</b> Diffractogramme du résidu solide obtenu après dissolution sélective acide d'un compact $Al_3Ti$ -C traité à 900°C pendant 1 minute (Réf. HK08-005). ....	141
<b>Figure III.27 :</b> Diffractogrammes comparés des résidus solides obtenus après dissolution sélective acide des compacts $Al_3Ti$ -C traités à 900°C pendant 1, 4, 16 et 64 minutes. ....	142
<b>Figure III.28 :</b> Vues MEB des particules de renfort extrait (T.T. 900°C) / Distribution en taille des particules de renfort, résultats obtenus à partir de l'observation de la phase solide résiduelle extraite au MEB.....	143
<b>Figure III.29 :</b> Evolution de la taille moyenne des cristallites et des particules de la phase B1_FCC en fonction du temps de traitement thermique à 900°C.....	144
<b>Figure III.30 :</b> Composition de la phase B1_FCC, en fonction du temps de traitement thermique à 900°C, dans le diagramme ternaire Ti-C-O.....	147



<b>Figure III.31</b> : Analyses EDX réalisées sur la phase résiduelle extraite des échantillons HK08-005 (1') et HK08-007 (16') traités à 900°C. ....	148
<b>Figure III.32</b> : Diffractogramme sur poudre, avec étalon externe Si, issu du traitement thermique du mélange de poudres TiAl – C (T.T. à 1200°C – 15 min). ....	153
<b>Figure III.33</b> : Section isotherme à 1000°C du ternaire Al-C-Ti, calculée à partir de la base de données SSOL4, et points de composition des compacts de poudres Al <sub>3</sub> Ti + C de référence HK08, HK18-01 (5 wt.% C) et HK19-01 (10 wt.% C). ....	154
<b>Figure III.34</b> : Diffractogramme du composite Al <sub>3</sub> Ti + 5 wt.% C (Réf. HK18-01, T.T. 1000°C – 4 min). ....	155
<b>Figure III.35</b> : Diffractogramme du composite Al <sub>3</sub> Ti + 10 wt.% C (Réf. HK19-01, T.T. 1000°C – 4 min). ....	156
<b>Figure III.36</b> : Diffractogrammes des résidus solides (pics 111 et 200 de la phase B1_FCC) obtenus après dissolution sélective acide des échantillons HK08, HK18-01 et HK19-01 traités à 900°C pendant 430 heures. ....	157
<b>Figure III.37</b> : Résultats de l'analyse ATG réalisée sur les résidus solides extraits. ....	159
<b>Figure III.38</b> : Diffractogramme du composite Al-34wt.%TiC (réf. Al-TiC-000). ....	162
<b>Figure III.39</b> : Evolution des pics caractéristiques des phases Al, TiC, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> et Al <sub>3</sub> Ti en fonction de la température de traitement thermique. ....	163
<b>Figure III.40</b> : Evolution des pics caractéristiques des phases Al, TiC, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> et Al <sub>3</sub> Ti en fonction du temps de traitement thermique. ....	165
<b>Figure III.41</b> : Représentation graphique de ln (taux d'avancement) en fonction de ln (K). ....	167
<b>Figure III.42</b> : Taux d'avancement de la réaction de retour à l'équilibre (selon l'équation III.4) entre Al et TiC en fonction du temps de traitement thermique. ....	168
<b>Figure III.43</b> : Section isotherme à 1400°C du diagramme de phase ternaire Al-B-C [Gry09]. ....	170
<b>Figure III.44</b> : Diffractogramme réalisé sur l'échantillon G9-1200 (T.T. 1200°C – 30 min). ....	171
<b>Figure III.45</b> : Microstructure générale du composite G9-1200 (T.T. 1200°C – 30 min) obtenue en MEB (BSED). ....	172
<b>Figure III.46</b> : Images MEB (BSED) du composite G9-1400 (T.T. 1400°C – 30 min) : a) vue générale (x1000), b) vue détaillée du renfort (x4000). ....	172
<b>Figure III.47</b> : Diffractogramme réalisé sur l'échantillon Al <sub>3</sub> Ti-AlB <sub>2</sub> (T.T. 900°C – 15 min). ....	174
<b>Figure III.48</b> : Microstructure générale de l'échantillon Al <sub>3</sub> Ti-AlB <sub>2</sub> (T.T. 900°C – 15 min) obtenue en MEB (BSED, x5000). ....	175
<b>Figure III.49</b> : Diagramme d'équilibre entre phases Mg-Si calculé à l'aide de la base de données TCBDIN. ....	176
<b>Figure III.50</b> : Diffractogramme réalisé sur l'échantillon Mg <sub>2</sub> Si-C (T.T. 1200°C – 1 min). ....	177
<b>Figure III.51</b> : Echantillon Mg <sub>2</sub> Si-C (T.T. 1200°C – 1 min) observé au MEB : a) vue générale de l'échantillon (BSED, x600), b) vue détaillée de l'interface entre les précurseurs Mg <sub>2</sub> Si et C (BSED, x5000). ....	178

<b>Figure IV.1</b> : Représentation schématique de la première étape de la réaction entre ε-Al <sub>3</sub> Ti et C conduisant à la formation de TiC et à l'apparition de Al liquide. ....	184
<b>Figure IV.2</b> : Deuxième étape : a) vue élargie de la zone monophasée liquide de la section isotherme à 1000°C du ternaire Al-C-Ti calculée à l'aide de la base de données SSOL4, b) évolution de la concentration en C et en Ti du liquide (les deux axes, pour x(Ti) et x(C), ne sont pas à la même échelle), c) évolution des particules de renfort dans le temps. ....	186



**Figure IV.3 :** Troisième étape : a) vue élargie de la zone monophasée liquide de la section isotherme à 1000°C du ternaire Al-C-Ti calculée à l'aide de la base de données SSOL4, b) évolution de la concentration en C et en Ti du liquide (les deux axes, pour  $x(\text{Ti})$  et  $x(\text{C})$ , ne sont pas à la même échelle), c) évolution des particules de renfort dans le temps. .... 190

**Figure IV.4 :** Enthalpie de réaction en fonction de la température pour l'ensemble des réactions de synthèse envisagées au cours de cette étude..... 198

## Table des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés des phases $\tau_3$ -Al <sub>3</sub> B <sub>48</sub> C <sub>2</sub> et B <sub>4</sub> C [Gry09].	60
<b>Tableau II.1</b> : Précurseurs utilisés pour les synthèses.	65
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques des deux modules du Micro GC Agilent 3000 A.	87
<b>Tableau III.1</b> : Propriétés mécaniques des composites Al-TiC.	101
<b>Tableau III.2</b> : Fraction des phases dans le composite Al-34wt.%TiC.	110
<b>Tableau III.3</b> : Coefficients de la loi normale décrivant la distribution en taille des particules de renfort issues des traitements thermiques à 1000°C.	113
<b>Tableau III.4</b> : Références des composites synthétisés à 1000°C.	114
<b>Tableau III.5</b> : Données issues de la caractérisation des composites HK08 traités à 1000°C.	120
<b>Tableau III.6</b> : Paramètres et coefficients de la loi normale décrivant la distribution en taille des particules de renfort issues des traitements thermiques à 1000°C.	121
<b>Tableau III.7</b> : Composition de la phase B1_FCC (composites de référence HK08 traités à 1000°C).	130
<b>Tableau III.8</b> : Fraction des phases dans les résidus solides issus de la dissolution des composites formés après traitement thermique à 1000°C pour différents temps de synthèse.	133
<b>Tableau III.9</b> : Fraction des phases dans les composites formés après traitement thermique à 1000°C pour différents temps de synthèse.	134
<b>Tableau III.10</b> : Références des composites synthétisés à 900°C.	136
<b>Tableau III.11</b> : Données issues de la caractérisation des composites HK08 traités à 900°C.	142
<b>Tableau III.12</b> : Paramètres et coefficients de la loi normale utilisée pour décrire la distribution en taille des particules de renfort issues des traitements thermiques à 900°C.	144
<b>Tableau III.13</b> : Composition de la phase B1_FCC (composites de référence HK08 traités à 900°C).	146
<b>Tableau III.14</b> : Fraction des phases dans les résidus solides issus de la dissolution des composites formés après traitement thermique à 900°C pour différents temps de synthèse.	149
<b>Tableau III.15</b> : Fraction des phases dans les composites formés après traitement thermique à 900°C pour différents temps de synthèse.	150
<b>Tableau III.16</b> : Composition de la poudre de TiAl fournie par Mecachrome.	152
<b>Tableau III.17</b> : Données issues de la caractérisation des composites HK08, HK18-01 et HK19-01 traités à 900°C – 430 heures.	158
<b>Tableau III.18</b> : Données issues de la caractérisation par ICP de résidus solides extraits de composites Al-TiC traités à divers temps et températures.	160
<b>Tableau III.19</b> : Influence de la température de traitement thermique sur l'avancement de la réaction de retour à l'équilibre dans le PRMMC Al-TiC.	164
<b>Tableau III.20</b> : influence du temps de traitement thermique sur l'avancement de la réaction de retour à l'équilibre dans le PRMMC Al-TiC.	166
<b>Tableau IV.1</b> : $\Delta G$ de réaction calculé à 1300 K (Base de donnée SSUB, ThermoCalc).	183

<b>Tableau IV.2 :</b> Bilan matière indiquant la répartition du titane provenant de la disparition de $\epsilon$ -Al <sub>3</sub> Ti après 1 minute de traitement thermique à 900°C ou 1000°C, dans les phases liquide et B1_FCC. La quantité de phase B1_FCC est calculée à partir de la composition en Ti mesurée et de la quantité de Ti laissée libre par le liquide en fonction de sa saturation en Ti [Fra98].	187
<b>Tableau IV.3 :</b> Présentation des équilibres thermodynamiques obtenus après 430 heures à 900°C pour les compositions HK18 et HK19.	193
<b>Tableau IV.4 :</b> Valeur de $\Delta H_{298}/C_p(298K)$ et ratio avec la température de décomposition du réactif le moins réfractaire pour les différentes réactions étudiées (données thermodynamiques extraites de la base SSUB [SGTE99]. La dernière colonne indique si la réaction de synthèse a été obtenue ou non.	199
<b>Tableau IV.5 :</b> Section isotherme à 900K calculée à partir de la base SSOL 4 [SGTE05] du système ternaire Ag-C-Ti. La ligne de composition entre AgTi et C est figurée en pointillés bleus. Le rond noir présente la composition initiale AgTi-5,5wt%C qui pourrait conduire à l'obtention d'un composite Ag-34wt.%TiC.	201
<b>Tableau A.1 :</b> Evolution des propriétés mécaniques selon la voie de synthèse utilisée et en fonction du taux de renfort incorporé.	213
<b>Tableau A.2 :</b> Pressions mesurées lors de la calibration des volumes du dispositif d'hydrolyse.	215



# **Introduction**



Les composites à matrice métallique (MMC pour *Metal Matrix Composite*) sont une classe de matériaux qui se distingue par la combinaison de deux éléments, d'une part une phase métallique continue constituant la matrice et, d'autre part, une seconde phase dispersée dans la première, souvent céramique, qui constitue le renfort. De manière générale, la motivation à l'usage de matériaux composites, réside dans le fait d'obtenir, par l'association de deux matériaux ayant des caractéristiques différentes, un nouveau matériau présentant une combinaison de propriétés qui ne peut être obtenu autrement. Dans le cas particulier des MMC, la matrice métallique apporte une capacité à l'endommagement et à la mise en forme du matériau composite ; tandis que le renfort céramique a pour rôle d'augmenter la résistance et la raideur en supportant une part importante de la charge mécanique. Cette combinaison de propriétés, associée à leur faible densité, fait par exemple des composites à matrice aluminium (Al) et renfort céramique des candidats potentiels pour nombre d'applications dans les secteurs industriels tels que l'aéronautique ou l'automobile. D'autres propriétés de résistance à l'usure ou des compromis entre conductivité et dilatation thermique peuvent également être attendus notamment pour des applications dans le domaine du management thermique en électronique de puissance.

Si les renforts céramiques peuvent prendre différentes formes (monofilament, fibres longues, fibres courtes, *whiskers*), les particules, en raison des faibles coûts associés à leur production ainsi qu'aux procédés mis en œuvre pour les incorporer dans une matrice métallique, constituent sans conteste le renfort le plus étudié. Malgré les performances obtenus pour certaines applications, les matériaux MMC à renfort particulaire (noté PRMMC, *Particulate Reinforced Metal Matrix Composite*) souffrent encore de certains défauts qui limitent le développement de leur usage. Parmi ces difficultés on peut notamment citer la fragilisation (perte de ductilité et de ténacité) qui est inhérente à l'introduction du renfort céramique dans la matrice métallique. Cette fragilité est généralement expliquée par plusieurs mécanismes : (i) défauts intrinsèques aux particules qui peuvent être apportés par les procédés de transformation comme le broyage, (ii) la mauvaise dispersion du renfort dans la matrice, conduisant à des zones où les particules finissent par être au contact les unes des autres, formant ainsi des clusters fragiles dans le composite, (iii) enfin, la qualité de l'interface matrice/renfort, à travers laquelle s'opère le transfert de charge de la matrice vers le renfort, est également un paramètre important.

Ce travail de thèse, réalisé au sein du laboratoire universitaire LMI, s'inscrit dans le cadre du projet de recherche ANR NanoTiCAI, en association avec les partenaires industriels CEA

Saclay, Airbus Group et Mécachrome. L'objectif du projet est l'élaboration d'un matériau composite Al-TiC par une voie de synthèse originale dont l'objectif est de tenter d'apporter une réponses aux limitations évoquées ci-dessus en supprimant le broyage du renfort et en utilisant une réaction à haute température pour former in-situ la matrice, le renfort ainsi que l'interface. Le concept de synthèse réactive globale d'un composite de type PRMMC avait déjà fait l'objet d'une validation sur le cas d'un composite Al-TiC au sein du CEA Saclay. Suite aux premières caractéristiques mécaniques obtenues, et notamment le compromis résistance/ductilité, ce composite et sa synthèse à partir des précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C sont apparus comme une voie intéressante pour le développement de composites à matrice métallique. Ce sont ces résultats qui ont motivés la constitution du consortium de recherche NanoTiCAI visant non seulement à mieux comprendre les résultats obtenus lors des essais mécaniques par le biais de l'étude du mécanisme responsable de la formation de la microstructure du composite, mais aussi à tenter une généralisation du concept à d'autres matériaux. A terme, il est également envisagé de réaliser un démonstrateur permettant de valider le matériau composite Al-TiC ainsi que le procédé de synthèse réactive associé, en vue d'applications identifiées par Airbus Group dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial.

Du point de vue méthodologique, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude des mécanismes responsables de la formation de la microstructure de matériaux composites PRMMC obtenus par la voie de synthèse réactive globale. Pour cela des mélanges de différents matériaux précurseurs ont subi des traitements thermiques permettant leur conversion en PRMMC. A la suite de ces traitements, une caractérisation détaillée des phases en présence (structure, composition, morphologie, répartition) a été réalisée. Des méthodes analytiques adaptées ont également été développées au laboratoire pour répondre aux besoins spécifiques de l'étude. Enfin les résultats obtenus sont généralement interprétés et discutés en s'appuyant sur le concept de chemin de diffusion et donc sur le cheminement réactionnel du système dans le diagramme de phases au cours de la synthèse.

Afin de réaliser une étude complète du composite Al-TiC, ce dernier a tout d'abord été caractérisé dans son ensemble avec une identification des phases formées ainsi qu'une caractérisation d'un point de vue morphologique. Ensuite, la phase constituant le renfort a été extraite grâce à un dispositif permettant de dissocier les différents constituants du composite et, ainsi, de réaliser une caractérisation plus fine du renfort, libéré des contraintes de la matrice. Ce travail nous a permis d'apporter des réponses sur la cinétique de formation du



composite, sur la nature des phases et notamment la phase renfort dont la composition a pu être précisée de même que son évolution au cours du processus de synthèse.

Cette méthodologie nous a conduits à proposer une organisation du manuscrit de thèse qui s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, une description générale des composites à matrice métallique ainsi que des différentes voies de synthèse existantes est réalisée. L'objectif est ici de faire apparaître les principales difficultés associées à la synthèse des PRMMC par les voies classiques, ainsi que de présenter l'intérêt attendu pour une méthode de synthèse réactive. Ensuite, le système ternaire Al-Ti-C est décrit d'un point de vue thermodynamique. Enfin, nous terminons par une revue de la littérature sur les composites Al-TiC, voie de synthèse, microstructure et propriétés mécaniques associées.

Le deuxième chapitre détaille les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées au cours de cette étude. Cela concerne les techniques de synthèse ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus lors de la synthèse et de la caractérisation du composite Al-TiC. Ce chapitre contient aussi les résultats des essais préliminaires de la synthèse réactive de composites à matrice métallique dans le cas d'autres systèmes ternaires.

Le dernier chapitre qui est consacré à l'interprétation des résultats et à la discussion scientifique est divisé en deux parties. Dans un premier temps, les résultats expérimentaux sont exploités en liaison avec les équilibres entre phases afin de proposer un mécanisme de réaction entre les matériaux précurseurs qui permet de comprendre la microstructure particulière obtenue pour le composite Al-TiC et d'expliquer ainsi ses propriétés mécaniques. Dans un second temps, les résultats obtenus sur les autres systèmes sont utilisés afin de dégager les critères ou conditions nécessaires à l'obtention d'un composite à matrice métallique par une voie de synthèse réactive globale.



# **Chapitre I : Bibliographie**

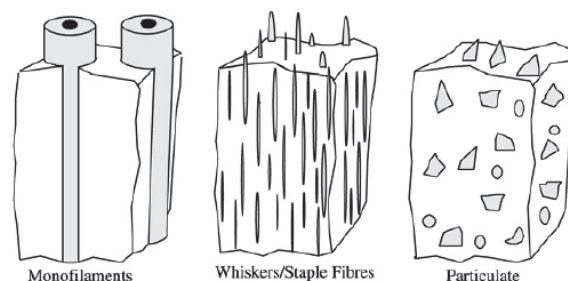


### I- CMM (usages et propriétés)

Le développement de matériaux composites constitués d'une matrice métallique associée à des renforts mono-filamentaires [Der90] a débuté dans les années 1960. L'intérêt pour ces composites s'est accentué dans les années 1980 avec le développement de composites à renfort céramique et, notamment, des composites à base aluminium renforcés par du carbure de silicium. Les applications visées par ce nouveau type de composites concernent essentiellement des domaines tels que l'aéronautique, l'aérospatiale ou encore l'automobile. Ce sont des domaines dans lesquels la légèreté est un facteur clé dans le développement et la sélection des matériaux.

#### 1- Généralités

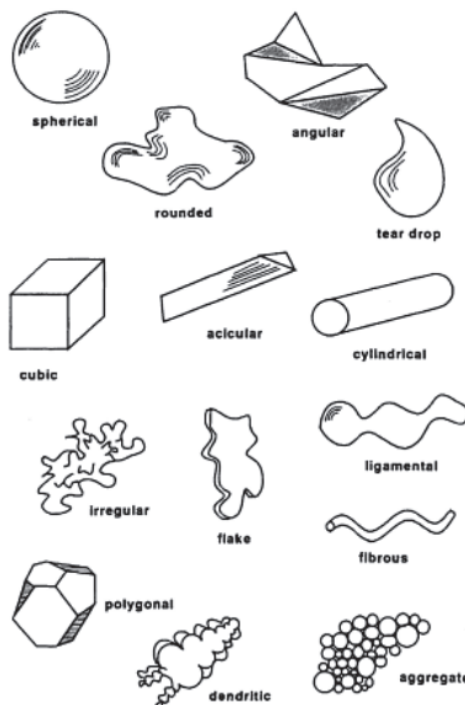
L'intérêt des Composites à Matrice Métallique (CMM) par rapport aux alliages légers (base Al, Mg, Ti) réside principalement dans la valeur très élevée des propriétés spécifiques (rapportées à la densité) tels que les rapports  $E/\rho$  et  $\sigma/\rho$  [Dun96]. Ces CMM sont des matériaux constitués de deux phases qui ont généralement des propriétés complémentaires. D'une part, la matrice, constituée d'un métal de faible densité qui apporte sa ductilité et sa capacité à supporter l'endommagement (du type de l'aluminium, du magnésium...) et, d'autre part, le renfort caractérisé par sa dureté et sa capacité à supporter de la charge (résistance) et qui peut être métallique ou céramique. On peut distinguer trois familles de CMM [Cly93] en fonction de la forme du renfort. Les CMM renforcés par des fibres continues, des fibres courtes ou des particules (Cf. **Figure I.1**). Nous nous intéresserons, dans la suite de ce chapitre, aux CMM à renforts particuliers dits aussi PRMMC (*Particulate Reinforced Metal Matrix Composite*) étant donné que ce travail est focalisé sur leur synthèse.



**Figure I.1 :** Représentation schématisée des trois types de CMM classés selon leur géométrie [Cly93].

## 2- CMM particulières

Les composites à matrice métallique et renforts particuliers, ou PRMMC (abréviation utilisée dans la suite du manuscrit), sont traditionnellement produits par des procédés classiques tels que la métallurgie des poudres et les techniques de fonderie [Lew87, Tjo99]. Ces voies de synthèse permettent d'obtenir un composite avec des renforts particuliers dont la taille est limitée par celles des poudres initialement utilisées. Généralement, la taille de ces renforts est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ . La morphologie des particules peut varier aussi, il en existe différents types (Cf. **Figure I.2**).



**Figure I.2 :** Morphologie des différents types de particules [Ish98].

Les PRMMC se distinguent des alliages métalliques classiques par une nette amélioration des propriétés mécaniques spécifiques de résistance. Les pièces peuvent par ailleurs avoir également des propriétés d'usage améliorées comme une meilleure résistance à l'usure. Ces propriétés dépendent du renfort et plus précisément, de sa taille, de sa fraction volumique ainsi que de la qualité de l'interface avec la matrice [Mis02].

### II- Procédés de synthèse

On distingue trois principales voies de synthèse des PRMMC, la métallurgie des poudres, la voie de synthèse liquide et enfin la voie dite de synthèse réactive. Les deux premières voies de synthèse consistent à disperser le renfort dans la matrice et créer un lien entre ces deux composants qui présentent déjà, séparément et avant mélange, les caractéristiques recherchées pour le PRMMC (taille, morphologie et composition pour le renfort ; composition chimique pour la matrice). La voie de synthèse réactive se distingue des deux premières car elle regroupe des méthodes de synthèses permettant de former les renforts *in-situ* dans la matrice. Dans un premier temps, une brève description des deux premières voies de synthèse sera donnée et, dans un second temps, l'accent sera mis sur les différentes méthodes de synthèse réactive déjà reportées dans la littérature. L'attention sera portée sur les caractéristiques des renforts et sur les propriétés des composites obtenus par ces différentes méthodes de synthèse. L'objectif étant de les comparer aux résultats obtenus par la méthode de synthèse réactive adoptée dans cette étude.

#### 1- Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est un ensemble de procédés d'élaboration et de mise en forme de matériaux par le biais de poudres. Cette synthèse se fait en plusieurs étapes en commençant par le broyage mécanique (i). Les poudres métalliques initiales sont généralement obtenues par une méthode d'atomisation et elles sont ensuite broyées avec les poudres de renfort afin d'obtenir un mélange homogène. Ce mélange s'effectue soit à sec soit dans une suspension liquide. L'étape suivante (ii) est une compaction isostatique à froid (CIF) qui permet d'obtenir un compact d'une densité de l'ordre de 50 %. Une étape (iii) de dégazage est alors nécessaire, elle permet d'éliminer l'humidité présente à la surface des particules des poudres. Dans le cas d'un broyage en suspension liquide, cette étape permet aussi d'éliminer la phase liquide. Une dernière étape (iv) de consolidation à chaud permet ensuite de consolider et de densifier le compact.

Les conditions de chacune des étapes dépendent de la nature des poudres utilisées. Après l'étape (iv), le matériau a une densité de l'ordre de 98%. Une étape (v) de mise en forme (extrusion, filage, laminage, etc.) est ensuite nécessaire. Cette étape peut permettre de modifier la microstructure du composite en favorisant par exemple la recristallisation [Boy00].

Cette technique présente néanmoins certaines limites. Il s'agit d'un procédé avec des étapes complexes et coûteuses qui est en particulier limité par la géométrie des pièces qui peuvent être obtenues. Ensuite, la manipulation de poudres fines nécessite de prendre des précautions du fait de leur caractère pyrophorique. Le développement des PRMMC à renfort de taille nanométrique pose la question de la manipulation de poudres aussi fines et des protections nécessaires pour assurer la sécurité des personnels ainsi que l'absence de dissémination dans l'environnement. Ces mesures de sécurité spécifique génèrent des surcoûts qui nuisent au développement des PRMMC à renfort nanométrique.

Du point de vue de la microstructure du composite, on peut observer certaines limites à cette technique de synthèse. Tout d'abord, la couche d'oxyde natif présente à la surface des particules, de matrice comme de renfort, n'est pas toujours brisée et éliminée par les étapes de broyage et de densification. Cela peut induire des interfaces sans liaison chimique forte entre matrice et renfort. Par ailleurs, les particules d'oxydes, éventuellement dispersées, peuvent également nuire à la santé métallurgique de la matrice [Whi93, Whi94, Whi95]. Ensuite, l'homogénéité du composite n'est pas parfaite et il est courant d'observer des régions avec de forts taux de renforts tandis que d'autres régions ont une fraction volumique du renfort très faible. Ce phénomène est à l'origine d'un effet de *clustering* dans le composite. Ces clusters ou agrégats de particules induisent des concentrations de contraintes et une fragilisation locale qui facilite la fissuration du PRMMC. Enfin, le broyage mécanique, étape (ii), favorise la formation de défauts sur les particules de renfort et peut induire une fissuration de ces dernières. Tous ces points ont un impact sur le comportement mécanique du composite car, en créant des défauts localement, ils en détériorent les propriétés mécaniques et principalement la capacité à supporter l'endommagement (allongement à rupture, ténacité).

## 2- Voie liquide

La synthèse de PRMMC par voie liquide consiste à réaliser une dispersion des particules de renfort dans une matrice en fusion. Le liquide est agité pendant l'incorporation des particules de renfort et le mélange est ensuite coulé en lingots. Cette technique nécessite le contrôle de l'atmosphère pour éviter toute interaction avec la matrice en fusion et principalement son oxydation.

Lors de l'étape d'incorporation des particules dans le liquide, l'homogénéité et la bonne dispersion du renfort sont très importantes. Il est donc nécessaire d'éviter, d'une part, un effet de sédimentation des particules dans la matrice liquide et, d'autre part, d'éviter leur



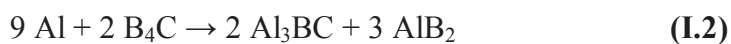
agglomération. Ce dernier point est d'autant plus important lorsque les particules sont petites (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) car elles auront tendance à s'agglomérer en raison du faible mouillage par la matrice liquide [Lew87, Tjo99].

La réactivité entre les particules de renforts et la matrice présente également une difficulté importante qui est exacerbée par la haute température associée à la présence de la matrice liquide. Le contrôle des réactions d'interface est nécessaire car, à haute température et sur la durée du traitement, la réaction entre les particules et la matrice liquide peut conduire à la dissolution du renfort ou à la formation de nouvelles phases dont les propriétés mécaniques intrinsèques peuvent être mauvaises pour le composite [Llo00]. Un exemple typique est celui de la synthèse du composite particulaire le plus répandu, à savoir le PRMMC Al + SiC. Dans ce cas, pour une composition de matrice correspondant à Al pur, l'interaction matrice renfort conduit à la formation du carbure d'aluminium et ce quelle que soit la température de synthèse :



La formation de ce carbure est à éviter car il est facilement hydrolysable au contact de l'air humide [Bou01]. Le dégagement gazeux de  $\text{CH}_4$ , induit des contraintes internes qui vont amener à une dégradation du matériau et plus particulièrement des propriétés mécaniques de ce dernier. Ce phénomène peut toutefois être limité et même évité en augmentant la teneur en Si de la matrice, en utilisant un alliage Al-Si avec une teneur en Si adaptée par exemple, à plus de 7 wt.% en dessous de  $700^\circ\text{C}$  [Via90].

Dans le cas d'un système à matrice Al renforcé par le carbure de Bore, différents auteurs [Via97, Bou01, Mey97] ont montré que les deux phases ne sont en équilibre qu'à haute température et que, en dessous de  $868^\circ\text{C}$ , l'interaction entre Al et  $\text{B}_4\text{C}$  conduit à la formation d'autres phases via la réaction suivante :



Enfin, l'état d'oxydation initial des particules de renfort limite l'obtention de bonnes propriétés interfaciales et détériore les propriétés de réactivité du fait de l'absence de mouillage du renfort par la matrice liquide. Ces voies de synthèse sont problématiques car elles posent aussi des problèmes de dispersion du renfort dans la matrice et amènent à la formation de composites d'une homogénéité moyenne. Toutes ces problématiques ont orienté la recherche vers le développement des PRMMC par des voies de synthèse réactive.

### 3- Synthèse réactive

Cette dernière voie de synthèse se distingue des deux premières car elle permet de former les renforts *in-situ* par une réaction chimique en température. Les matériaux de départ ne sont plus directement le renfort et la matrice, comme dans les deux voies de synthèses décrites précédemment, mais des précurseurs, aussi appelés réactifs. Les deux principales voies de synthèse *in-situ* sont les voies liquide-solide et vapeur-liquide-solide (VLS). Une rapide présentation des différents procédés et des propriétés obtenues sur les composites synthétisés permettra de les comparer aux résultats obtenus par la méthode de synthèse réactive globale adoptée dans cette étude.

#### a. Réaction par voie VLS

La voie de croissance VLS est une technique utilisée dans la synthèse de couches minces pour la microélectronique qui permet notamment la réalisation de croissance localisée ou fortement dopée [Fer04]. Le principe repose sur l'utilisation d'un catalyseur liquide déposé sur un substrat. Les molécules du gaz réactif sont crackées à la surface du métal liquide, ensuite les atomes diffusent en phase liquide jusqu'au substrat pour en assurer la croissance. Dans le cas des PRMMC, la croissance du renfort se fait par la réaction entre la matrice liquide et les atomes du gaz réactif dissous dans cette même matrice. Un composite à matrice Al et renfort TiC (le système Al-TiC a été le plus étudié pour cette voie de synthèse) a été obtenu en utilisant un mélange de gaz (Ar + CH<sub>4</sub>) sur un alliage Al-Ti en fusion [Sah91a, Sah91b]. La taille des renforts obtenus dans cette étude est comprise entre 0,1µm et 3µm.

#### b. Réaction liquide/solide

La voie de synthèse FAS (*Flux Assisted Synthesis*), repose sur une réaction entre la matrice liquide jouant le rôle de solvant et des phases solides, de type oxyde ou sels fondus, présentes en couches sur la surface de la matrice liquide qui vont former le renfort particulaire par une réaction de type réduction. Un composite à base Al et renforts TiB<sub>2</sub> et TiC a ainsi été synthétisé à partir d'un mélange de poudres Al et Ti ainsi que du carbure B<sub>4</sub>C. Le Ti, dissout dans Al, réagit avec le carbure pour former les deux phases de renfort suivant la réaction ci-dessous [BI00] :



Cette technique ne permet cependant pas de réaliser des composites avec un taux de renfort supérieur à 8 vol.% et conduit à la formation de phases secondaires [Dav93].

De même, la voie RSI (*Reactive Spontaneous Infiltration*) permet simultanément d'infiltrer une préforme solide et de former le renfort par réaction entre la matrice liquide et cette même préforme. La technique RSC (*Reactive Squeeze Casting*) est une variante de la technique RSI dans laquelle la matrice infiltre la préforme non pas de manière spontanée mais sous l'effet d'une pression, au cours de cette infiltration la matrice liquide réagit avec la préforme solide pour former le renfort *in-situ*.

### c. Réaction en phase liquide

Certaines voies de synthèse reposent sur le caractère exothermique de la réaction. C'est le cas de la synthèse par auto-propagation à haute température (SHS : *Self-propagating High-temperature Synthesis*) ainsi que de la dispersion exothermique (XD : *Exothermic Dispersion*). La première voie, la SHS, consiste à initier une réaction exothermique dans un mélange de poudres (ou un compact de poudres), la réaction se propage ensuite au reste de la matière. Le système doit néanmoins répondre à trois critères techniques pour être auto-suffisant [Cor86]. La réaction doit tout d'abord être fortement exothermique, avec une enthalpie de formation de l'ordre de  $1,7 \cdot 10^5$  J/mol. Ensuite, une phase liquide doit être formée pour favoriser la diffusion des éléments. Enfin, pour que la réaction soit auto-propagée, la perte d'énergie par dissipation thermique doit être inférieure à l'énergie produite par la réaction. Dans le cas des PRMMC Al-TiC, la faisabilité de la réaction (exothermique) par cette voie a été démontrée à partir d'un compact de poudres Al et Ti et de fibres de C [Cho92]. De plus, ces renforts sont stables dans la matrice Al. Néanmoins, d'après les travaux de Gotman et al. [Got94], un apport énergétique (équivalent à l'énergie d'activation de la réaction) est nécessaire afin de maintenir la propagation de la réaction. Cette synthèse a permis d'obtenir des tailles de renfort comprises entre quelques dizaines de nm et 1-2  $\mu\text{m}$ .

La dispersion exothermique (XD) repose sur un principe similaire à la synthèse par réaction auto-propagée (*Self Heating Synthesis* ou SHS). Un compact de poudre est réalisé à partir de deux éléments qui constitueront le renfort céramique et d'une phase constituant la matrice. Un traitement thermique permet de réaliser la réaction de formation du renfort assistée dans un « solvant », c'est-à-dire dans la matrice métallique. Ce procédé a permis d'obtenir un PRMMC à base Al et renfort  $\text{TiB}_2$ , d'une taille moyenne de  $1\mu\text{m}$ , à partir d'un compact de poudres Al-Ti-B [Kur90]. De même, le système Al-Ti-C a largement été étudié avec

l'obtention d'un PRMMC à base Al et renfort TiC dont la taille varie entre 0,7  $\mu\text{m}$  et 3,3  $\mu\text{m}$  [VA95, Car92, Kra93, Mit91, Vyl91, Vyl93, Vyl95].

La voie RSP (*Rapid Solidification Processing*) repose sur la réaction de formation du renfort particulaire dans le solvant/matrice, suivie d'une trempe. Cette technique a, notamment permis de former un composite à base Ti avec un fort taux de renfort TiB à partir d'alliages de titane et de bore [Sob91]. Dans le cas du système Al-Ti-C, un mélange de poudres Al, Ti et graphite a été préparé puis traité par coulée à refroidissement direct (*direct chill cast*) [Ton95, Ton98a, Ton98b, Ton98c]. Les particules de TiC obtenues ont une taille comprise entre 40 nm et 80 nm, la distribution est homogène dans la matrice Al et la taille des grains est comprise entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 0,85  $\mu\text{m}$ .

Du fait de l'utilisation de poudres élémentaires comme précurseurs, ces voies de synthèses présentent un certain nombre d'inconvénients, notamment la présence quasi systématique de couches d'oxydes à la surface des particules (Cf. **Chapitre I.II.1**). De plus, ces voies nécessitent que les précurseurs soient mélangés de façon intime, cela passe donc par une étape de broyage haute énergie. S'ajoute à cela la difficulté à descendre en dessous de 1  $\mu\text{m}$  pour la taille des particules de renfort. Les contraintes et les limites des voies de synthèses classiques ont amené à l'étude d'une nouvelle voie, la synthèse réactive globale.

#### d. Synthèse réactive globale : renforts et matrice

Dans la méthode de synthèse réactive globale, il est fondamental de noter que non seulement le renfort mais aussi la matrice sont synthétisés *in-situ*, ce qui la distingue des autres voies de synthèse présentées précédemment. La méthode se base sur une réaction chimique en température entre deux précurseurs, qui ne sont ni la matrice, ni le renfort. Les précurseurs sont des composés chimiques qui apportent les éléments nécessaires à la formation de la matrice d'une part et des renforts d'autre part. Une revue de la littérature montre que très peu d'études ont réellement investigué la méthode de synthèse réactive globale [Cha06].

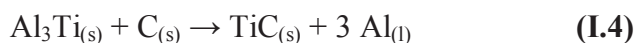
Le principe général de cette méthode est de choisir des précurseurs qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique à la température de synthèse. La réflexion autour du choix des précurseurs pour la synthèse réactive globale des PRMMC Al-TiC s'appuie sur la coupe isotherme ternaire Al-Ti-C à 1000°C, présentée sur la **Figure I.3**. Les précurseurs peuvent être des mélanges de composés binaires (par exemple  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{Al}_4\text{C}_3$ ) ou encore un mélange entre un composé intermétallique binaire et un élément ( $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$ ).

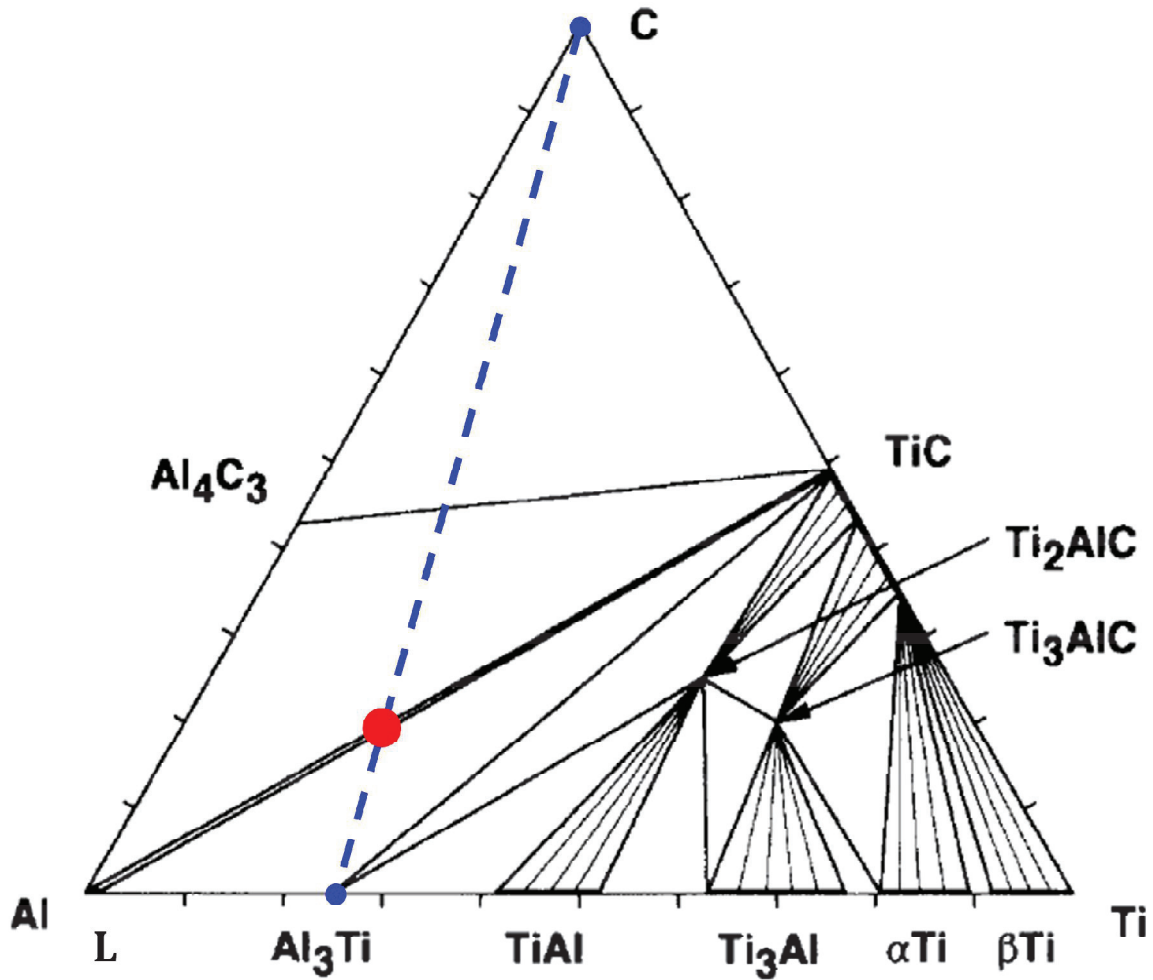
A l'opposé, il est nécessaire que la matrice (ici la phase Liquide Al) et les renforts (ici la phase TiC) soient à l'équilibre thermodynamique à la température de synthèse.

La composition du mélange de précurseurs doit être choisie pour que la composition globale se situe sur la conode Al-TiC. Le choix du couple de précurseurs fixe la composition globale du composite final et donc la proportion entre le renfort et la matrice.

Cependant, si différents couples de précurseurs peuvent exister d'après la coupe isotherme ternaire, alors il est en théorie possible de modifier la proportion entre le renfort et la matrice en choisissant un couple de précurseurs adapté. D'après la **Figure I.3**, on observe qu'il est possible de former le couple  $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$  mais aussi  $\text{TiAl} + \text{C}$  (ou  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) et même  $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{C}$  (ou  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ), et ainsi changer la proportion finale de renfort. Nous étudierons en détails dans ce manuscrit l'influence des différents paramètres dans la méthode de synthèse réactive globale ainsi que les limitations de cette méthode.

Une étude préliminaire menée au CEA Saclay [Cha06] a permis de montrer la faisabilité d'échantillons de taille centimétrique constitués de particules nanométriques de TiC (34 wt.%) enrobées dans une matrice d'aluminium à partir d'un mélange initial constitué d'aluminiure de Titane ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) et d'un graphite standard. Selon les équilibres entre phases, un mélange de poudre de précurseurs, en proportions stœchiométriques selon l'équation **I.4**, est porté à une température de 1000°C. A cette température, selon la section isotherme à 1000°C du système ternaire Al-C-Ti (**Figure I.3**), les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C ne sont pas en équilibre [Via95]. La ligne de composition bleue représente le couple de précurseurs hors équilibre. L'intersection de cette dernière avec la conode Al-TiC (point rouge) correspond à la composition initiale du mélange  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C. Le traitement thermique à 1000°C mène à la formation *in-situ* de la matrice et du renfort suivant la réaction suivante :





**Figure I.3 :** Section isotherme à 1000°C du système Al-C-Ti selon Viala et al. [Via95] et principe de formation d'un composite Al-TiC à partir d'un mélange initial de précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$  avec un ratio entre les deux précurseurs correspondant au point rouge.

Les premières caractérisations mécaniques ont montré l'obtention de bonnes propriétés mécaniques avec, notamment, un allongement de l'ordre de 7 % [Sam15]. Cette voie de synthèse et ce matériau, qui ont fait l'objet d'un brevet d'invention [BI13] auprès de l'INPI (Institut National de la Propriété Industrielle), sont au centre de ce travail de thèse et seront présentés plus en détail dans les parties suivantes.

Après cette présentation succincte des différents procédés de synthèse, il apparaît que, quel que soit le procédé, des réactions chimiques ont lieu en température. Qu'elles soient recherchées (voie de synthèse réactive) ou non désirées (métallurgie des poudres et voie liquide), ces réactions chimiques sont liées aux équilibres entre phases. Nous nous attacherons donc dans la partie suivante de ce chapitre à décrire les équilibres thermodynamiques des systèmes étudiés dans ce travail.

### III- Systèmes étudiés

#### 1- Système Al-Ti-C

Le procédé de synthèse réactive des composites PRMMC repose sur l'utilisation de matériaux précurseurs qui sont mélangés et portés à haute température afin de réagir et de former les phases matrice et renfort du PRMMC. Les équilibres entre phases dans le système chimique considéré sont donc particulièrement importants car ils vont à la fois guider le choix des précurseurs mais également permettre de prévoir les chemins réactionnels possibles. Dans cette partie nous nous attacherons donc essentiellement à une description détaillée du système Al-Ti-C en identifiant les phases caractéristiques du système (dans les binaires puis le ternaire) et en présentant les équilibres entre phases d'intérêt, à savoir les sections isothermes aux températures de traitement.

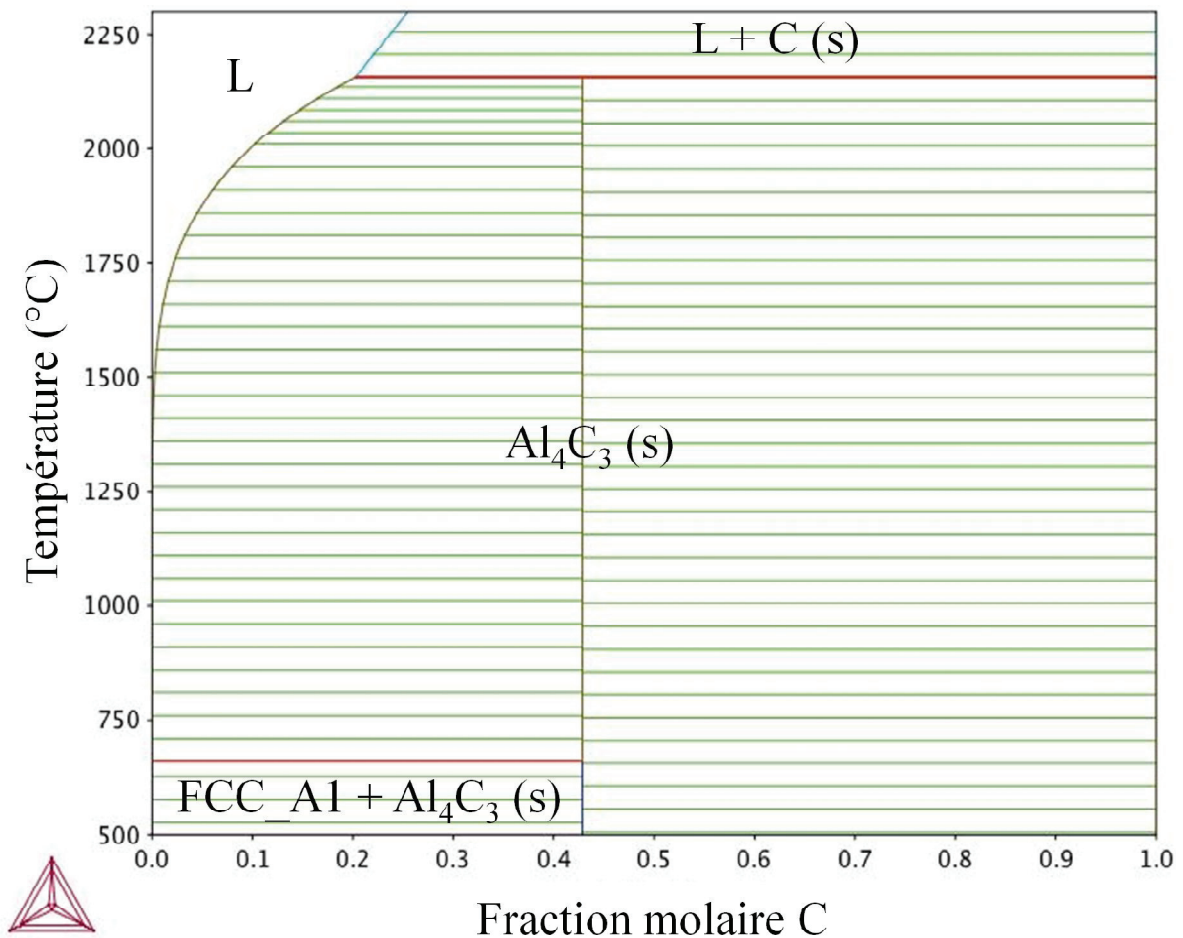
##### a. Description thermodynamique des systèmes binaires

##### - Système binaire Al-C

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Al-C est relativement simple car constitué de 4 phases : la solution solide d'aluminium FCC\_A1, le carbone élémentaire sous forme hexagonale (graphite), le carbure  $\text{Al}_4\text{C}_3$  qui apparaît comme un composé stoechiométrique ou ligne dans le diagramme (rhomboédrique, s.g. R-3m,  $a = b = 333,88 \text{ pm}$ ,  $c = 2499,60 \text{ pm}$ ) et enfin la phase liquide (la phase gazeuse ne sera pas considérée dans cette étude au regard des températures étudiées).

La solubilité du carbone dans l'aluminium, que ce soit en phase liquide ou dans la solution solide FCC\_A1 est très limitée. Elle a par exemple été évaluée par Simensen comme étant inférieure à 0,1 ppm dans le liquide à  $750^\circ\text{C}$  [Sim89]. Le carbure  $\text{Al}_4\text{C}_3$  présente une décomposition de nature péritectique à  $2156^\circ\text{C}$ . Il est à noter que ce carbure présente une grande sensibilité à la présence d'humidité qui conduit à son hydrolyse et à la production de  $\text{CH}_4$ . Pour cette raison il est reconnu comme constituant un poison potentiel pour les composites à matrice Al et renfort carboné car pouvant conduire lors du vieillissement à la ruine du matériau. C'est l'un des enjeux de la synthèse d'un PRMMC à matrice Al et renfort carbone ou carbure d'éviter la formation trop importante de cette phase.





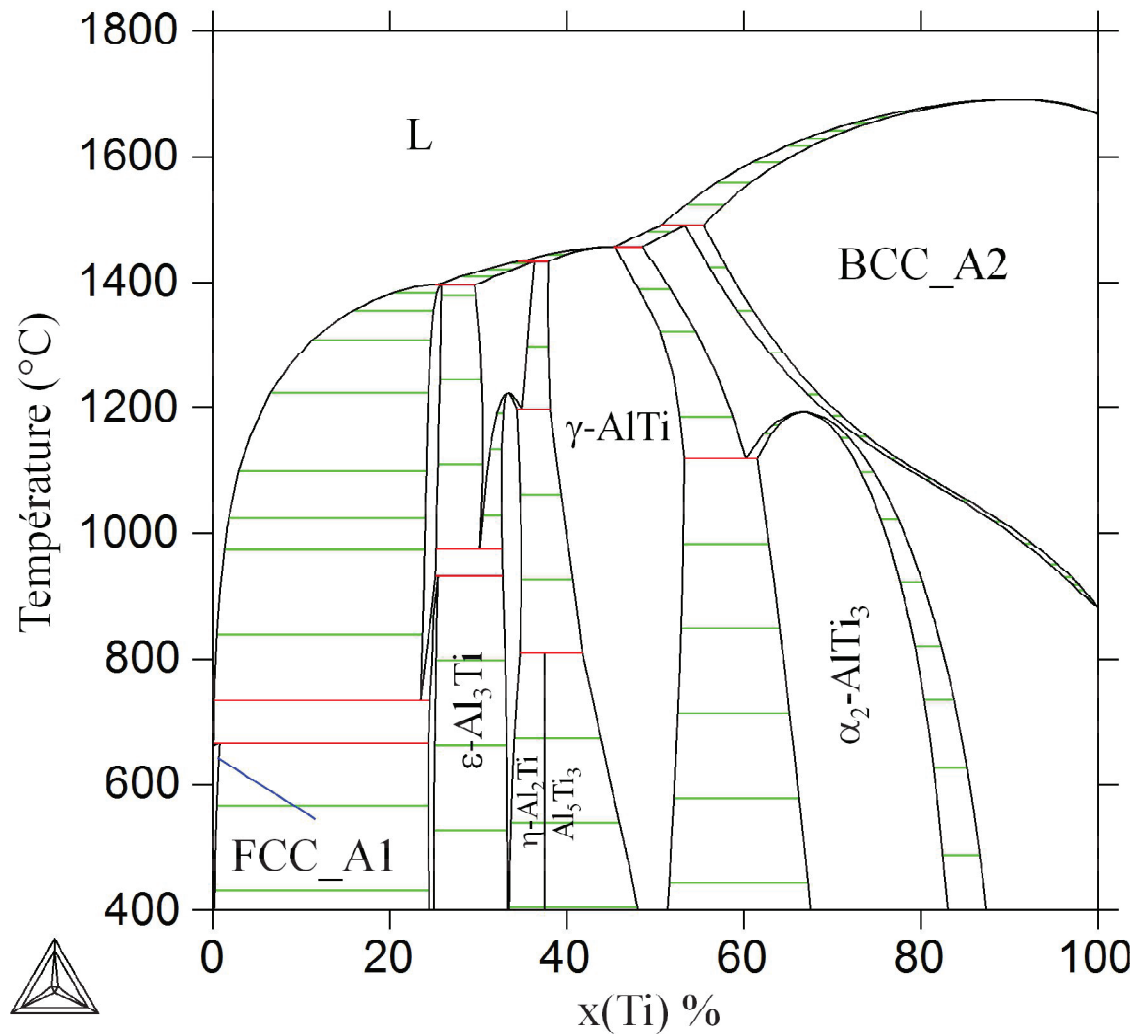
**Figure I.4 :** Diagramme d'équilibre entre phases Al-C calculé à partir de l'optimisation de Gröbner et al. [Gro95].

Le système a fait l'objet d'une optimisation par Gröbner et al. [Gro95] qui a été reprise dans une optimisation du ternaire Al-C-Ti récemment publiée par Witusiewicz et al. [Wit15].

#### - Système binaire Al-Ti

Le système Al-Ti a déjà fait l'objet de plusieurs revues dans la littérature parmi lesquelles on peut citer celle de Murray et al. [Mur87a] ainsi que la dernière en date par Schuster et al. [Sch06]. Il se caractérise par l'existence d'une mise en solution étendue d'aluminium dans le titane, qu'il soit cubique (BCC\_A2) ou hexagonal (HCP\_A3) ainsi que par l'existence de plusieurs composés intermétalliques. Parmi ces composés intermétalliques, certains présentent un domaine de stœchiométrie réduit comme les phases  $\epsilon$ -Al<sub>3</sub>Ti,  $\eta$ -Al<sub>2</sub>Ti, Al<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub> tandis que d'autres, au contraire, existent sur un large domaine de composition comme Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>,  $\gamma$ -AlTi,  $\alpha_2$ -AlTi<sub>3</sub>.





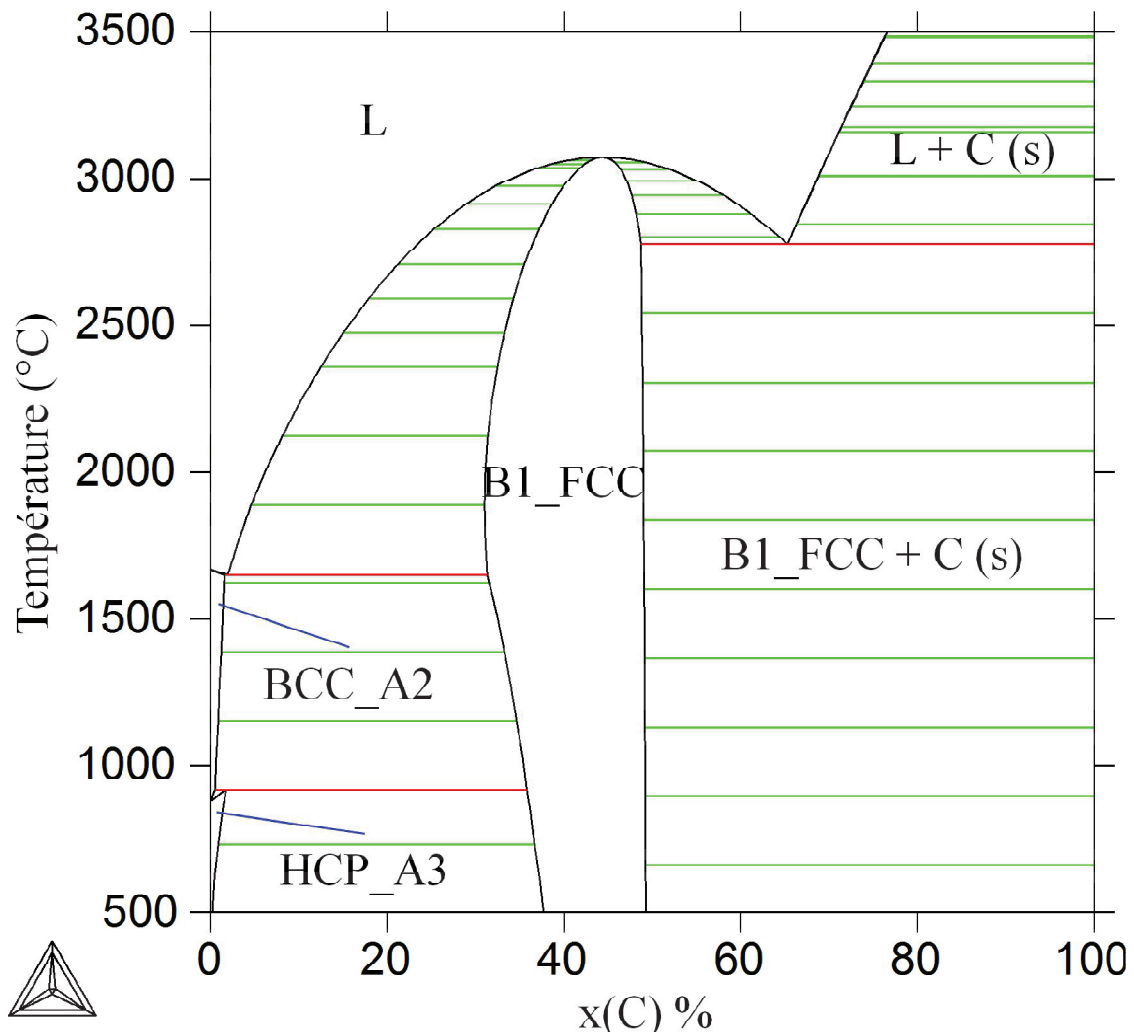
**Figure I.5 :** Diagramme d'équilibre entre phases Al-Ti calculé à partir des travaux de Witusiewicz et al. [Wit08].

Le système binaire a été optimisé à de multiples reprises conduisant au calcul de nombreuses versions du diagramme de phases [Kau70, Kau73, Kau78, Gro88, Mur88, Mis89, Kat92, Oeh93, Sau95, Sau96, Sau98, Zha97, Ohn00, Dan01] présentant des désaccords sur la stabilité des phases, leur type de décomposition et la prise en compte des phénomènes de mise en ordre dans la solution solide BCC. La **Figure I.5** ci-dessus présente le diagramme tel que calculé en utilisant l'optimisation la plus récente due à Witusiewicz et al. [Wit08].

#### - Système binaire C-Ti

Le système C-Ti a fait l'objet de plusieurs revues dans la littérature que l'on se contentera ci-dessous de résumer de manière synthétique [Sei96, Mur87a]. Le système C-Ti a par ailleurs fait l'objet de plusieurs optimisations qui dans l'ensemble convergent sur les équilibres entre phases mais qui en revanche se différencient dans le choix et donc dans la représentation des

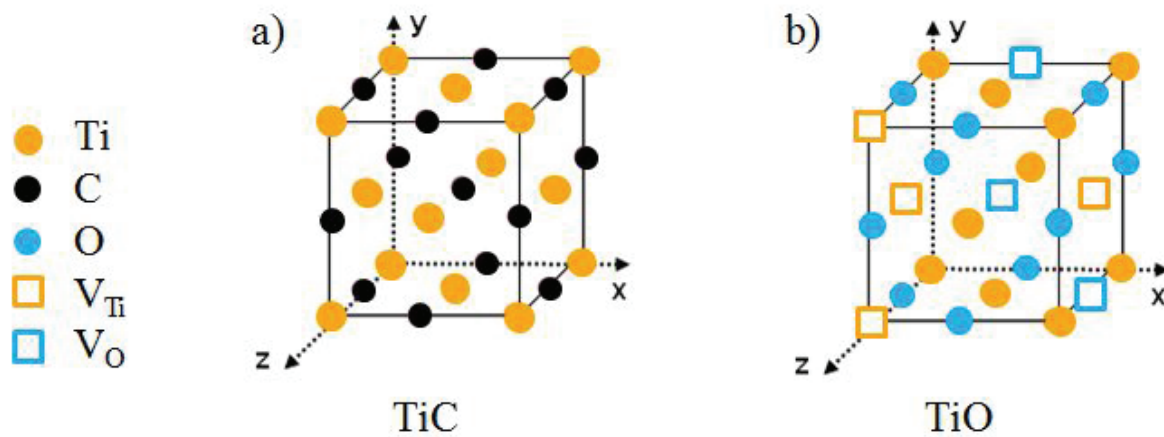
données thermodynamiques comme l'enthalpie de formation en fonction de la composition, principalement à haute température [Dum99, Fri03]. Le diagramme représenté sur la **Figure I.6** a été obtenu à partir de la banque de données Al-C-Ti publiée par [Wit2015] qui repose sur l'optimisation de Dumitrescu et al. [Dum99].



**Figure I.6 :** Diagramme d'équilibre entre phases C-Ti calculé à partir des travaux de Dumitrescu et al. [Dum99].

Dans le système binaire C-Ti, les deux solutions solides terminales HCP\_A3 et BCC\_A2 présentent une solubilité en carbone limitée mais significative. Elle a par exemple une valeur maximale de l'ordre de 1,5 at.% dans la solution HCP\_A3 à sa température de décomposition péritectique (voisine de 920°C). Outre le graphite qui constitue la seule phase côté riche en carbone, le système contient également une phase carbure qui est une solution solide intermédiaire. Le carbure de titane noté TiC est un composé réfractaire très stable avec une fusion congruente vers 3066°C. Il se caractérise par un large domaine d'existence qui s'étend

de 32 à 49,5 at% de carbone, soit en pourcentage massique, de 10,5 à 19,7 wt% de carbone. La composition de TiC est souvent exprimée sous la forme d'une formule chimique du type  $TiC_{1-x}$  ou  $TiC_z$ . Sous cette forme, le domaine d'existence du carbure s'étend de  $TiC_{0.47}$  à  $TiC_{0.98}$  [Jon96, Mas90, Oka06, Oka14, Sei96]. Ce carbure présente une structure cubique à faces centrées (s.g. Fm-3m) de type B1 (NaCl) avec un paramètre de maille de  $a = 432,7$  pm pour un  $TiC_{0.98}$ . Le titane occupe les sites 4a [0,0,0] et le carbone les sites 4b [ $1/2, 1/2, 1/2$ ] (Figure I.7.a), c'est-à-dire les sites octaédriques du réseau du titane [Chr75].

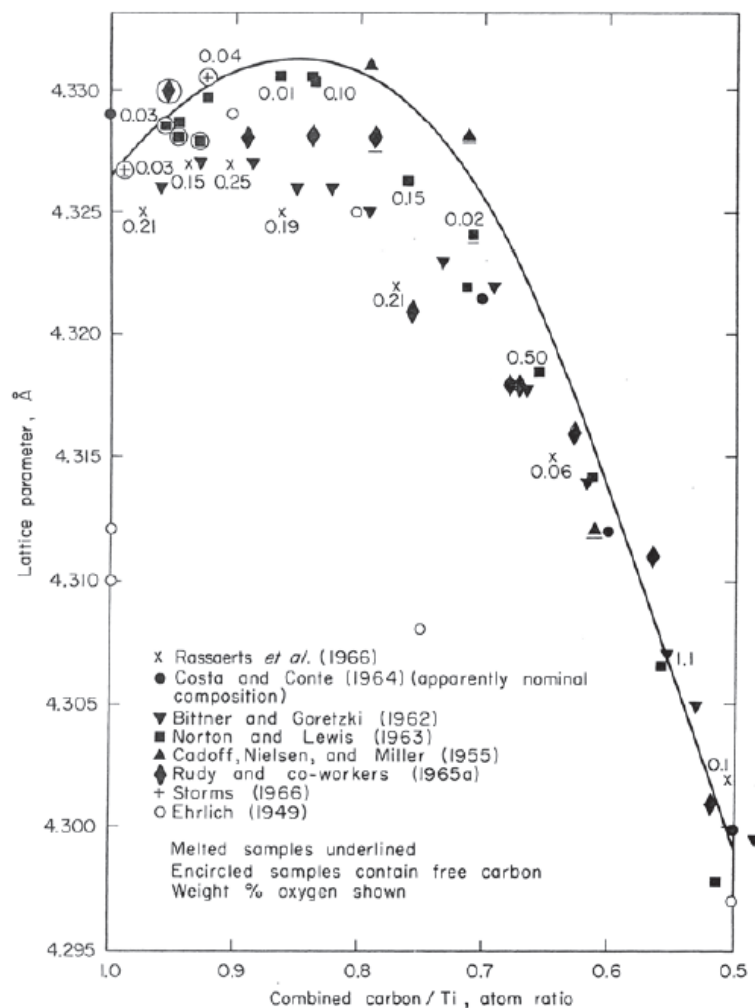


**Figure I.7 :** Schématisation de l'empilement atomique de Ti, C et O dans les composés : a) TiC, b) TiO [ILPI].

La non-stœchiométrie de  $TiC_z$  résulte d'un remplissage imparfait de ces sites octaédriques par les atomes de carbone [Hug01]. Cette formation de lacunes sur le réseau des atomes de carbone induit des effets de relaxation au sein de la structure qui ont notamment pour conséquence une diminution de son paramètre de maille [Hug01]. Le carbure de titane se modélise donc sous la forme de 2 sous-réseaux, un réseau pour les atomes de titane et l'autre pour les atomes de carbone et lacunes, modèle que nous écrirons dans la suite de ce manuscrit  $(Ti)(C_{y_C^2}, \square_{y_B^2})_z$ . Dans ce modèle, le symbole «  $\square$  » représente les lacunes tandis que les  $y_A^i$  représentent le taux d'occupation du constituant A sur le sous-réseau i. Enfin, z indique le taux de remplissage global du sous-réseau 2.

Les différents jeux de données recensés par Storms, un des premiers à tenter une analyse critique des données expérimentales dans son ouvrage « *Refractory Carbides* », indiquent une croissance linéaire du paramètre de maille entre  $TiC_{0.5}$  et  $TiC_{0.7}$  [Sto67]. La dispersion devient plus importante entre  $TiC_{0.7}$  et  $TiC_1$ . Ainsi, les valeurs de Rudy et al. ne présentent pas de maximum contrairement aux valeurs reportées par Norton qui atteignent un maximum pour

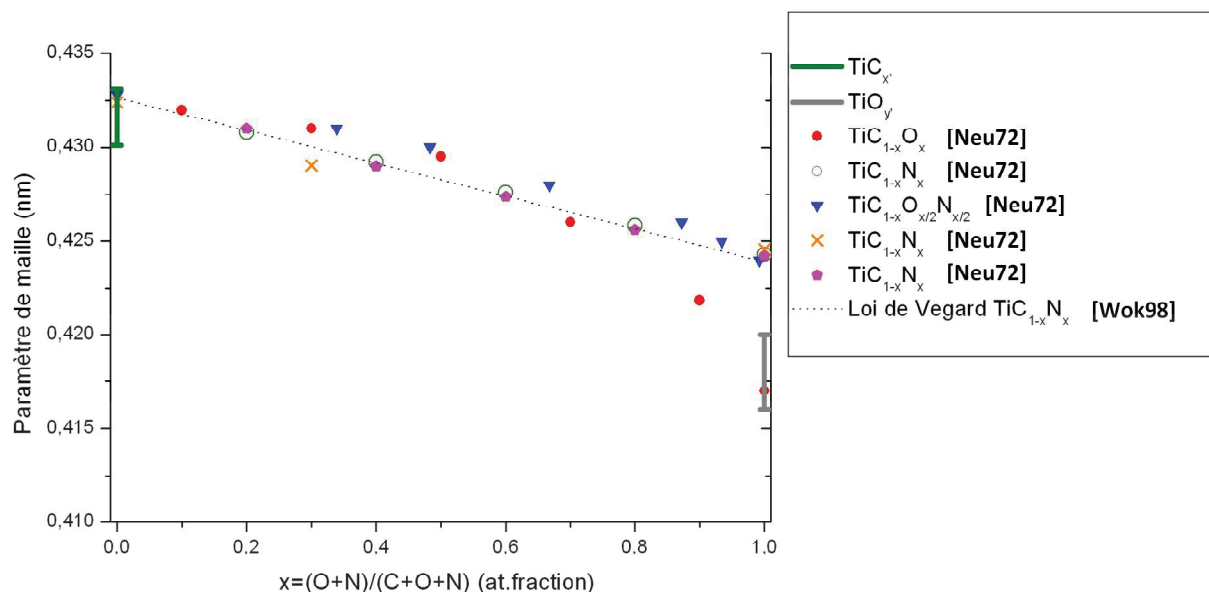
TiC<sub>0.85</sub> et Bittner et Rassaerts à TiC<sub>0.93</sub> [Bit62, Nor63, Rud65, Ras66]. Cette dispersion est expliquée par les calculs *ab-initio* de Hugosson et al. qui conduisent à un comportement de relaxation anormale pour les faibles taux de lacunes [Hug01]. Finalement, Storms décrit l'évolution du paramètre de maille en fonction de la stoechiométrie par une courbe présentant un maximum pour TiC<sub>0.85</sub>. Il retient donc un paramètre de maille, *a*, de 432,7 pm pour TiC<sub>0.98</sub> qui augmente ensuite avec la teneur en carbone jusqu'à 433,1 pm pour TiC<sub>0.85</sub> (45,95 at%C) puis décroît rapidement jusqu'à 430,0 pm pour TiC<sub>0.5</sub> [Sto67] (Cf. **Figure I.8**).



**Figure I.8 :** Evolution du paramètre de maille, *a*, de TiC<sub>z</sub> (en Angströms) en fonction de la stoechiométrie [Sto67].

Ces valeurs sont à considérer avec précaution notamment car les impuretés (oxygène et azote) sont à prendre en compte. En effet, le titane forme une phase de même structure cristalline que le carbure avec l'oxygène et l'azote et ces phases présentent également des écarts à la stoechiométrie qui peuvent être importants [Sau92, Wal99, Mur87b]. De plus, il a déjà été montré l'existence de solutions solides continues au sein de cette phase de structure cubique

face centrée entre les compositions extrêmes TiC, TiO et TiN révélant ainsi les possibilités de substitution de O et de N sur le site carbone du carbure, site du sous-réseau 2 dans  $\text{TiC}_z$  [Bin95, Ban00, Vic72].



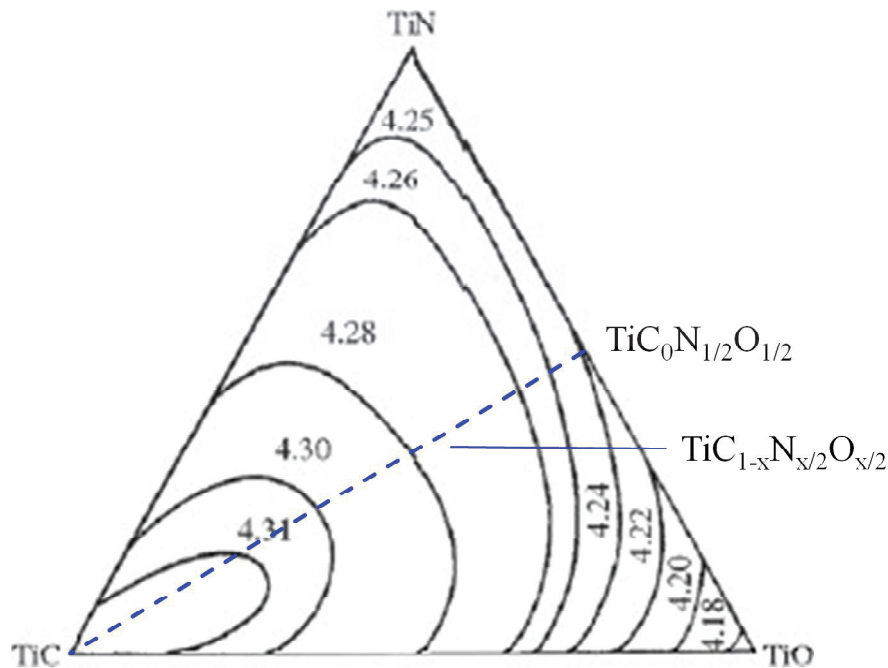
**Figure I.9 :** Valeurs (en nm) du paramètre de maille,  $a$ , en fonction de la fraction atomique,  $x$ , pour les solutions cubiques  $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ ,  $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$  et  $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_{x/2}\text{O}_{x/2}$  d'après [Len95, Neu72, She02, Val03] (figure reprise de [Cou11]).

A stœchiométrie équivalente, le paramètre de maille du nitrure de titane TiN est inférieur à celui du carbure TiC [She02, Wok98, Zha93]. Ceci n'a rien de surprenant dans la mesure où le rayon atomique calculé de l'azote,  $r_A(\text{N}) = 69,9 \text{ pm}$ , est inférieur à celui du carbone,  $r_A(\text{C}) = 76,6 \text{ pm}$  [Sur01]. Les valeurs de paramètre de maille pour cette solution solide entre TiC et TiN ont été établies par différents auteurs [Neu72, Len95]. Ces valeurs reportées sur la **Figure I.9** montrent une variation linéaire du paramètre de maille avec la fraction atomique,  $x$ , d'azote dans  $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$  ( $x = \text{N}/[\text{C}+\text{N}]$ ) et un respect de la relation de Vegard :  $a = 0,423909 + 0,00874 x$  ( $a$  en nm) (cf **Figure I.9**).

L'oxyde de titane TiO, de structure B1, peut lui aussi être non stœchiométrique [Wal99] du fait de l'existence de lacunes dans le sous-réseau de l'oxygène. Mais dans le cas de TiO, il peut aussi exister des lacunes dans le sous-réseau du titane (cf **Figure I.7.b**), d'où pour la phase notée  $\text{TiO}_z$  la possibilité d'avoir  $z > 1$  [Val03]. La teneur en lacune sur le site du Ti est proche de 15 at.% autour de la composition  $\text{Ti}_{50}\text{O}_{50}$  [Wal99]. Le domaine d'existence de  $\text{TiO}_z$  s'étend ainsi de  $\text{TiO}_{0.70}$  à  $\text{TiO}_{1.25}$  [Wal99, Val03]. TiO peut donc être modélisé sous la forme de 2 sous-réseaux, un réseau pour les atomes de titane et lacunes et l'autre pour les

atomes d'oxygène et lacunes, modèle que nous écrirons dans la suite de ce manuscrit  $\left(\text{Ti}_{y_{\text{Ti}}^1}, \square_{y_{\square}^1}\right)_{1-z} \left(\text{O}_{y_{\text{O}}^2}, \square_{y_{\square}^2}\right)_z$ . Dans ce modèle, le symbole «  $\square$  » représente les lacunes tandis que les  $y_{\text{A}}^i$  représentent le taux d'occupation du constituant A sur le sous-réseau i. Enfin, 1-z indique le taux de remplissage global du sous-réseau 1 et z le taux de remplissage global du sous-réseau 2.

Lorsque O se substitue à C dans la structure de TiC, on écrit alors  $\left(\text{Ti}_{y_{\text{Ti}}^1}, \square_{y_{\square}^1}\right)_1 \left(\text{O}_{y_{\text{O}}^2}, \square_{y_{\square}^2}\right)_1$ , le paramètre de maille décroît (**Figure I.9** et **Figure I.10**). Pour TiO, ce paramètre est compris entre 416 et 420 pm, selon le taux de lacunes dans les sous-réseaux métalliques et non métalliques [Val03]. En conséquence, pour la solution solide  $\text{Ti}(\text{C},\text{O})_1$  (c'est à dire sur la ligne de stœchiométrie entre TiC et TiO) la décroissance du paramètre de maille s'accroît quand les solutions solides deviennent riches en oxygène [Neu72], révélant ainsi un comportement différent de la loi de Vegard. Cet effet pourrait être accentué par la non-stœchiométrie de TiO [Val03]. Quoiqu'il en soit et comme l'illustre la **Figure I.10** pour la composition  $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_{x/2}\text{O}_{x/2}$  et les **Figure I.9** et **I.11**, le paramètre de maille du carbure TiC diminue lorsque l'on substitue au carbone de l'azote ou/et de l'oxygène.

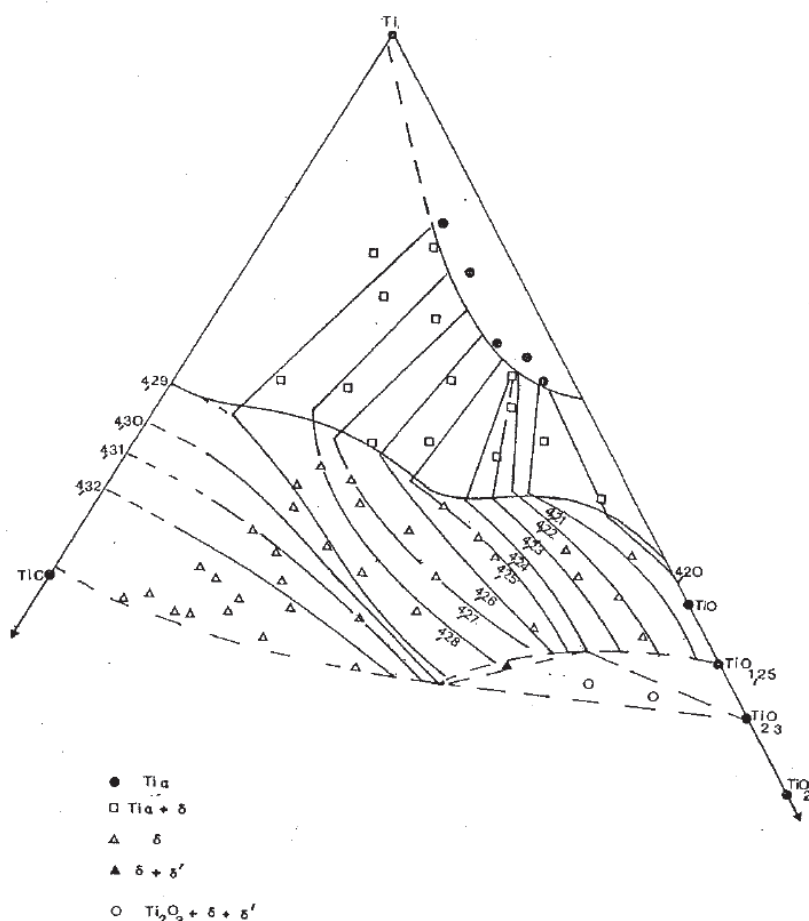


**Figure I.10 :** Diagramme pseudo-ternaire du système TiN-TiC-TiO à 1100°C indiquant les courbes d'iso-paramètre de maille dans la solution solide  $\text{Ti}(\text{C},\text{N},\text{O})$  en Angströms d'après Neuman et al. [Neu72].

D'après la **Figure I.11**, on observe l'existence à 1500°C d'une solution solide continue allant de  $\text{TiC}_{0.98}$  à  $\text{TiO}$ , mais acceptant aussi un écart à la stœchiométrie aussi bien du côté  $\text{TiC}$  que du côté  $\text{TiO}$ . Dans le cas de la substitution de C par O, l'oxycarbure de titane formé pourrait se modéliser sous la forme de 2 sous-réseaux, un réseau pour les atomes de titane et lacunes et l'autre pour les atomes de carbone, d'oxygène et lacunes, modèle que nous écrirons dans la suite de ce manuscrit  $\left(\text{Ti}_{y_{\text{Ti}}^1}, \square_{y_{\square}^1}\right)_{1-z} \left(\text{C}_{y_{\text{C}}^2}, \text{O}_{y_{\text{O}}^2}, \square_{y_{\square}^2}\right)_z$ . Dans ce modèle, le symbole «  $\square$  » représente les lacunes tandis que les  $y_{\text{A}}^i$  représentent le taux d'occupation du constituant A sur le sous-réseau i. Enfin,  $1-z$  indique le taux de remplissage global du sous-réseau 1 et  $z$  le taux de remplissage global du sous-réseau 2.

Cependant, sachant que le  $\text{TiC}_{0.98}$  ne présente pas de lacune sur le site du titane alors que le  $\text{TiO}$  présente un taux de lacune proche de 15 at.% [**Wal99**], il est nécessaire, pour modéliser correctement l'oxycarbure  $\text{TiCO}$ , d'introduire une relation entre la fraction de lacunes sur le site 1 et celle sur le site 2. Dans un but de simplification, cette relation est établie « sur la ligne de stœchiométrie  $\text{TiC}_{0.98}\text{-TiO}$  » où  $x_{\text{Ti}} = 0.5$ , c'est-à-dire pour le modèle  $\left(\text{Ti}_{y_{\text{Ti}}^1}, \square_{y_{\square}^1}\right)_1 \left(\text{C}_{y_{\text{C}}^2}, \text{O}_{y_{\text{O}}^2}, \square_{y_{\square}^2}\right)_1$  et est donnée par l'équation **I.5** (cf. Calculs en **Annexe I.1**).

$$y_{\square}^2 = \frac{2x_{\text{Ti}} - 1}{x_{\text{Ti}}} + y_{\square}^1 \frac{1 - x_{\text{Ti}}}{x_{\text{Ti}}} \quad (\text{I.5})$$



**Figure I.11 :** Section isotherme partielle côté riche en Ti du système Ti-C-O à 1500°C indiquant les courbes d'iso-paramètre de maille dans la solution solide Ti(C,O) en Anströms d'après Vicens et Chermant [Vic72].

En résumé, les possibilités de substitution peuvent conduire lors des étapes de synthèse à haute température du carbure de titane au piégeage d'impuretés oxygène ou azote, avec des conséquences importantes sur la valeur du paramètre de maille du carbure. En conséquence, la seule détermination du paramètre de maille ne permet pas de déterminer la stœchiométrie du TiC ; pour cela il est nécessaire d'avoir recours à des analyses chimiques permettant d'obtenir la composition de TiC. L'affinement Rietveld complet, incluant l'affinement du profil d'intensité de pics, peut également apporter une information sur la nature et les taux de remplissage de chacun des sous-réseaux de la structure. Ces considérations nous amènent également à affiner la terminologie que nous aurons à employer pour désigner le carbure de titane. Dans la suite, nous utiliserons la notation « TiC » pour désigner le matériau carbure de titane, c'est à dire le renfort du composite, et « B1\_FCC » pour désigner la phase lorsqu'une

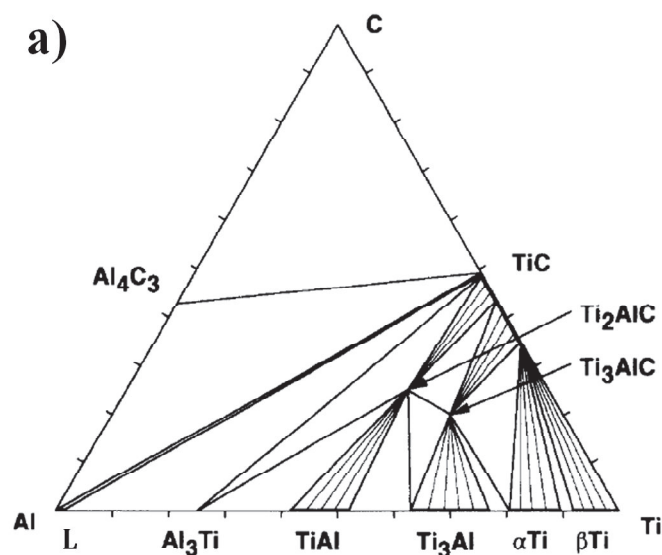


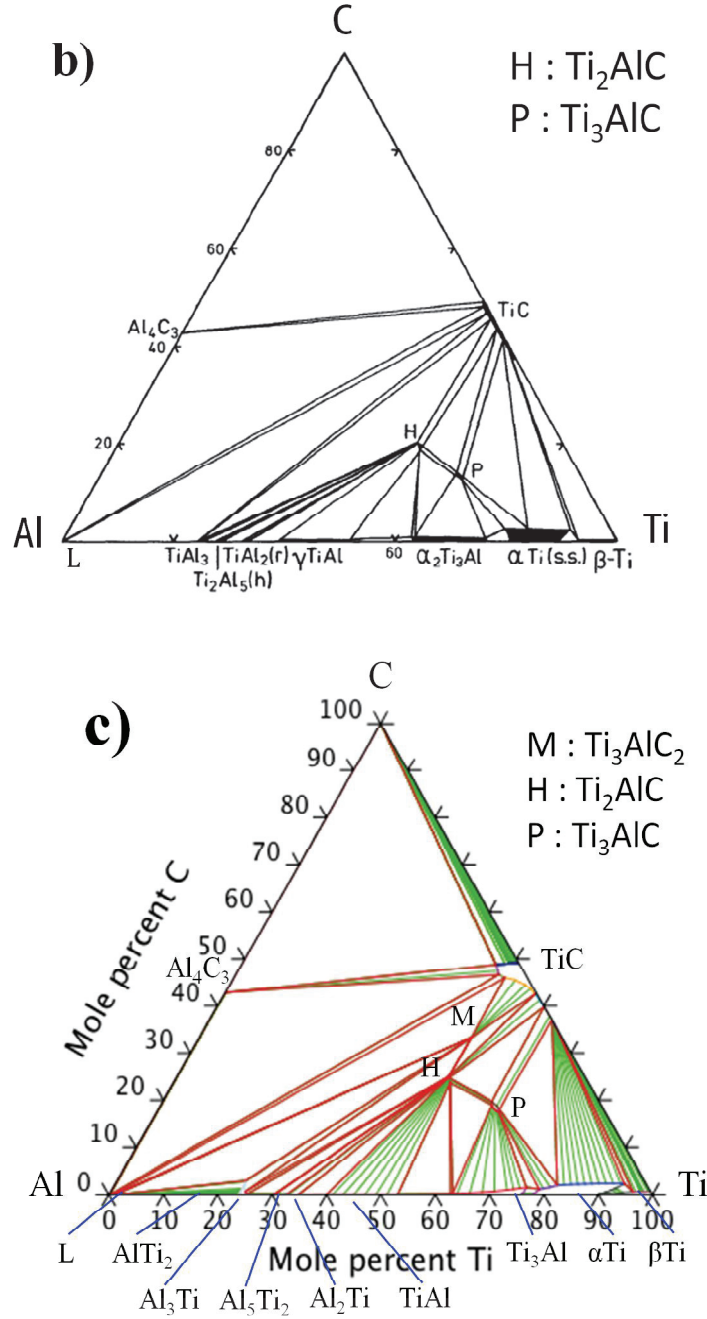
information sur la composition, et notamment la possibilité d'une substitution de C par O, sera nécessaire [SF07].

b. Description thermodynamique du système Al-C-Ti

Le système ternaire Al-C-Ti est un système d'intérêt pour de nombreuses applications comme la synthèse d'aluminures de titane, l'affinement de grains dans les alliages d'aluminium, la synthèse de phases MAX, telles que  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [Tze00], ou encore la production de matériaux composites à matrice Al et renfort en carbure de titane. Il a par conséquent fait l'objet d'une littérature riche revue par Pietzka et Schuster en 1994 [Pie94] et plus récemment par Cornish et al. [Cor09]. L'unique optimisation thermodynamique existante par Witusiewicz et al. [Wit15] a été publiée en 2015. Outre la prise en compte de la solubilité du troisième élément C dans les phases binaires des sous-systèmes, la description du système ternaire prend en compte l'existence de trois phases ternaires H- $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , M- $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  et P- $\text{Ti}_3\text{AlC}$ . Les deux premières appartiennent à la famille dite des phases MAX (structure hexagonale avec un groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) tandis que la dernière correspond à une structure de type Perovskite.

Dans le cadre du projet NanoTiAl, un composite Al-TiC est synthétisé lors de la réaction entre les précurseurs  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et graphite à une température proche de  $1000^\circ\text{C}$ . La **Figure I.12** présente la section isotherme à  $1000^\circ\text{C}$  du système ternaire Al-C-Ti selon plusieurs auteurs [Via95, Pie94, Wit15]. Il apparaît clairement des désaccords important qui peuvent avoir des conséquences sur la synthèse réactive du composite.





**Figure I.12 :** Section isotherme à 1000°C du système Al-C-Ti : **a)** selon Viala et al. [Via95], **b)** selon Pietzka et al. [Pie94], **c)** selon Witusiewicz et al. [Wit15].

Ces désaccords sont au nombre de deux. Le premier désaccord réside dans la solubilité de Al dans la phase carbure  $\text{TiC}_z$ . Alors que les résultats de la littérature [Ker84] ne reportent qu'une solubilité limitée de Al à 1600°C le long de la bordure sous-stœchiométrique (équilibre Ti-TiC) et rapidement décroissante lorsque la teneur en C du carbure augmente (considérée comme nulle pour 37 at.%) ; l'optimisation de Witusiewicz et al. considère une

solubilité de Al importante (jusqu'à près de 10 at.%) et surtout maximale pour la composition stoechiométrique du carbure (équilibre C-TiC).

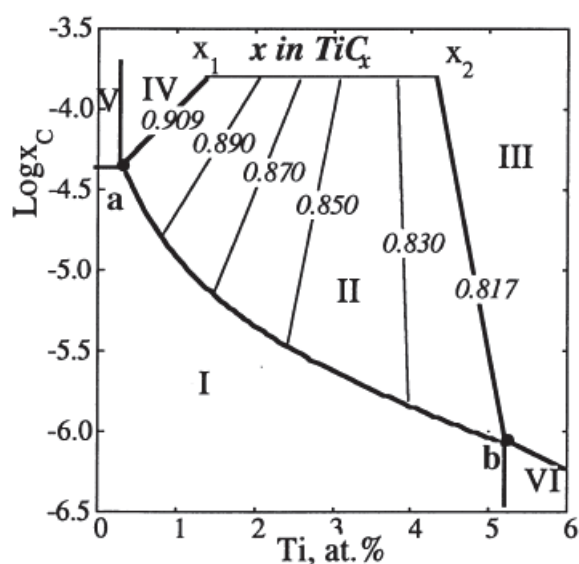
Le second point concerne la nature des solides en équilibre avec la phase liquide riche en Al autour de 1000°C. On constate par exemple sur la **Figure I.12.c** que seule l'optimisation de Witusiewicz et al. considère la possibilité d'un équilibre entre N-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et le liquide riche en aluminium à 1000°C. L'existence d'un tel équilibre implique de voir apparaître la phase lors de la réaction entre ε-Al<sub>3</sub>Ti et le graphite à cette température, ce qui est contraire aux résultats déjà reportés dans la littérature concernant cette réaction [Via95]. Par le passé, certains auteurs ont reporté l'existence d'un équilibre entre le liquide et la phase H-Ti<sub>2</sub>AlC à 1100°C [Jaf91] avant de finalement se raviser et de publier des équilibres mis à jour entre 900 et 1100°C où seules les phases Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, TiC<sub>z</sub> et ε-Al<sub>3</sub>Ti sont en équilibres avec le liquide [Jaf93]. Cette absence d'équilibre entre les phases ternaires et le liquide dans le domaine de température d'intérêt de notre étude (900-1100°C) a également été confirmée par la suite par Frumin et al. [Fru97]. Le choix fait par Witusiewicz et al. [Wit15] dans l'optimisation du système d'imposer l'existence d'un équilibre à 1000°C entre la phase M-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> et le liquide repose sur des résultats expérimentaux non publiés, qu'il est par conséquent difficile de discuter.

Au cours de ce travail, l'étude de l'état d'équilibre vers lequel tend le système par la réaction entre les précurseurs ε-Al<sub>3</sub>Ti et C, permettra d'apporter des éléments nouveaux et de trancher ces différents désaccords. Néanmoins, dans la suite nous ferons le choix de ne pas utiliser la base de données proposée par Witusiewicz et al. pour calculer des représentations diagrammatiques du système étant donné qu'elle ne semble pas suffisamment en accord avec la littérature.

La synthèse réactive du composite Al-TiC selon la réaction (I.6) ci-dessous repose sur l'existence d'un équilibre entre le liquide riche en Al et le carbure de titane TiC<sub>z</sub>. Dans la littérature cet équilibre a été reporté comme intervenant pour des températures supérieures à 812°C qui correspond à la température de la réaction invariante (I.7) [Via95].



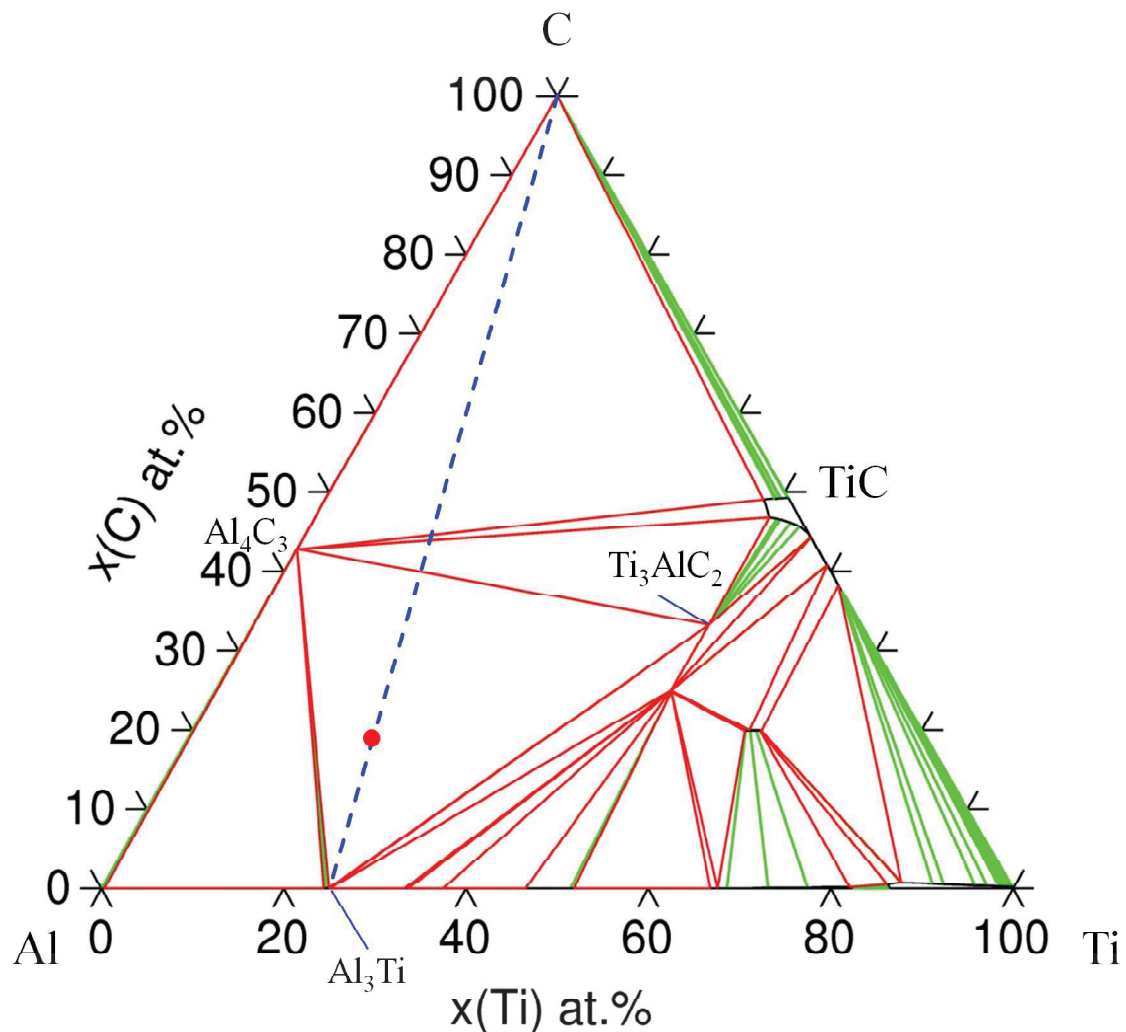
Par conséquent, la réaction de formation du composite est possible uniquement au-dessus de 812°C. Frage et al. ont précisé la nature des équilibres entre phases du système ternaire dans le coin riche en Al sur la base d'une analyse thermodynamique (cf. **Figure I.13**) [Fra98]. Selon ces auteurs, un équilibre biphasé existe entre le liquide riche en Al et le carbure  $\text{TiC}_z$  pour des valeurs de  $z$  allant de 0.817 à 0.909. En dessous de  $z = 0.817$ , l'équilibre triphasé impliquant  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  apparaît tandis qu'au-delà de  $z = 0.909$ , c'est le carbure  $\text{Al}_4\text{C}_3$  qui se forme. Ces résultats ont fait l'objet d'une confirmation expérimentale, mais seulement qualitative, qui a permis de confirmer la formation de  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  lors de l'interaction entre Al et un carbure de composition  $\text{TiC}_{0.7}$ . Cependant, aucune détermination expérimentale de la stœchiométrie du carbure de titane impliqué dans les équilibres triphasés  $\text{Al-TiC}_z\text{-}\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al-TiC}_z\text{-Al}_4\text{C}_3$  n'a été effectuée.



**Figure I.13 :** Représentation schématique du coin riche en Al de la section isotherme du système Al-C-Ti à 1300K selon Frage et al. [Fra98].

L'existence de la réaction invariante (I.7) implique également qu'à basse température, le carbure de titane et l'aluminium ne sont plus en équilibre et l'on attend donc une décomposition du carbure conduisant à la formation de  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . La **Figure I.14** représente une section isotherme à 500°C du système Al-C-Ti selon Witusiewicz et al. [Wit15]. D'une part, à cette température Al et TiC ne sont pas en équilibre et, d'autre part, le point de composition de notre mélange de précurseurs se situe dans le domaine triphasé  $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-Al}_3\text{Ti-Ti}_3\text{AlC}_2$ . Comme indiqué précédemment, la présence du carbure d'aluminium

étant à éviter, il sera important d'évaluer la cinétique de retour à l'équilibre d'un composite Al-TiC.



**Figure I.14 :** Section isotherme à 500°C du système Al-C-Ti selon Witusiewicz et al. [Wit15], le point rouge correspond à la composition théorique obtenue à partir du mélange initial de précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$ .

### c. Les composites Al-TiC

Nous avons vu dans ce chapitre que l'on distingue principalement trois voies de synthèse pour les PRMMC, la métallurgie des poudres, la voie de synthèse liquide et la voie dite de synthèse réactive. Dans un premier temps, une description de ces méthodes a été donnée concernant les PRMMC en général. L'accent va être porté maintenant sur le cas des composites Al-TiC et sur les propriétés obtenues selon la voie de synthèse utilisée.

## - Métallurgie des poudres

Dans le cas des synthèses par voie solide, de nombreuses études ont été réalisées sur la synthèse de composites Al-TiC avec des teneurs en renfort allant jusqu'à 20 vol.% [Sat92]. Les particules de renfort  $\text{TiC}_z$  utilisées dans ces synthèses ont une taille moyenne initiale allant de 1  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  selon l'étude. L'étape de consolidation, qui se fait à une température de 600°C, permet de former le composite massif. La première limite de cette méthode est que la consolidation se fait à des températures auxquelles Al et TiC ne sont pas en équilibre ( $T < 812^\circ\text{C}$ ), ce qui entraîne la formation de phases secondaires ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ). De plus, un traitement thermique à cette température favorise la croissance des particules. Dans leur étude, Kennedy et al. obtiennent un renfort d'une taille moyenne de 36  $\mu\text{m}$  en partant d'un TiC dont la taille moyenne des particules est de 10  $\mu\text{m}$  [Ken00a].

Du point de vue de la microstructure du composite, les limites que l'on observe ici sont similaires à celles observées lors de la synthèse des PRMMC en général. La manipulation de composés sous forme de poudres implique la présence de couches d'oxydes à la surface des particules avec les problèmes qu'elles induisent pour la liaison chimique au sein du composite. De plus, les poudres étant issues d'un broyage mécanique, on observe généralement des défauts sur les particules de renfort. Enfin, le composite obtenu est d'une homogénéité moyenne avec la présence de deux domaines, renforcé et non renforcé. Le domaine renforcé implique une hausse du pourcentage volumique de ce renfort localement, ce qui entraîne un phénomène de *clustering* des particules [Ken00a]. Néanmoins, une dernière étape d'extrusion permet d'atténuer ce phénomène et d'améliorer la distribution du renfort.

## - Voie liquide

De même qu'en métallurgie des poudres, la synthèse de composites Al-TiC par voie liquide (*casting*) a été largement étudiée. Les travaux de Karantzalis et al. [Kar97], notamment, proposent une analyse microstructurale et des essais mécaniques sur des composites avec des teneurs allant de 10 à 18 vol.% en renfort TiC. Dans ces études, le renfort, d'une taille moyenne pouvant aller d'une dizaine à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ , est incorporé dans la matrice liquide. Néanmoins, et malgré les techniques de dispersion utilisées dans cette voie, la distribution du renfort dans la matrice reste très hétérogène avec une microstructure duale et la présence de clusters [Ken00a, Maz13]. Comme pour la métallurgie des poudres, ces deux phénomènes peuvent être estompés par une étape d'extrusion. Lors de synthèse à des

températures allant jusqu'à 900°C, le phénomène d'agglomération du renfort est observé sur les particules les plus fines lors de leur incorporation [Ker08, Li94].

Concernant le renfort, on retrouve des problématiques similaires à la voie de synthèse précédente avec la présence de couches d'oxydes, notamment à la surface de l'aluminium, qui forment une barrière protectrice [Maz13]. De même, l'étude de Mazaheri et al. recense un phénomène d'agglomération des particules les plus fines lors de leur incorporation à des températures entre 800°C et 900°C. Dans cette étude, les particules de renfort présentent des défauts et leur taille moyenne est inférieure à la taille moyenne du TiC utilisé initialement. Ces résultats peuvent s'expliquer par un phénomène de fissuration des particules de renfort lors de leur incorporation sous l'effet du choc thermique.

Enfin, pour palier à la présence d'oxydes à la surface de l'aluminium, l'utilisation d'un flux de sels de fluorure au cours de la synthèse permet de dissoudre ces derniers [Ken01, Lop06].

### - Synthèse réactive

Cette dernière voie de synthèse permet d'obtenir le PRMMC Al-TiC en formant le renfort *in-situ* grâce à des techniques comme la VLS (Vapeur-Liquide-Solide), la dispersion exothermique (XD) ou encore la technique de frittage flash SPS (*Spark Plasma Sintering*). Ces techniques sont basées sur la réactivité entre des précurseurs. Ces derniers peuvent être de différents types : des poudres des composants élémentaires Al, Ti et C ou encore des intermétalliques Al-Ti couplés à du graphite sous diverses formes (poudres, molécules gazeuses).

Ces techniques présentent l'avantage d'obtenir des composites avec un renfort TiC n'excédant pas quelques  $\mu\text{m}$  en utilisant, dans le cas de la SPS, des poudres de Al et Ti dont les particules font plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  [Got94]. Dans le cas de la VLS, des études ont montré que la taille des renforts obtenus était comprise entre 0,1 et 2,0  $\mu\text{m}$  [Sah91a, Sah91b]. Tong et al. [Ton98a] obtiennent même des renforts dont la taille est comprise entre 40 et 80 nm par la technique de synthèse RSP (*Rapid Solidification Processing*). De plus, par rapports aux voies présentées précédemment, ces techniques permettent d'avoir une dispersion homogène du renfort.

Néanmoins, une limite à ces techniques réside dans la présence de phases secondaires. Ces phases peuvent avoir pour origine les précurseurs [Got94], mais aussi des phases formées au cours de la synthèse comme  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Ces phases ont notamment été observées aux



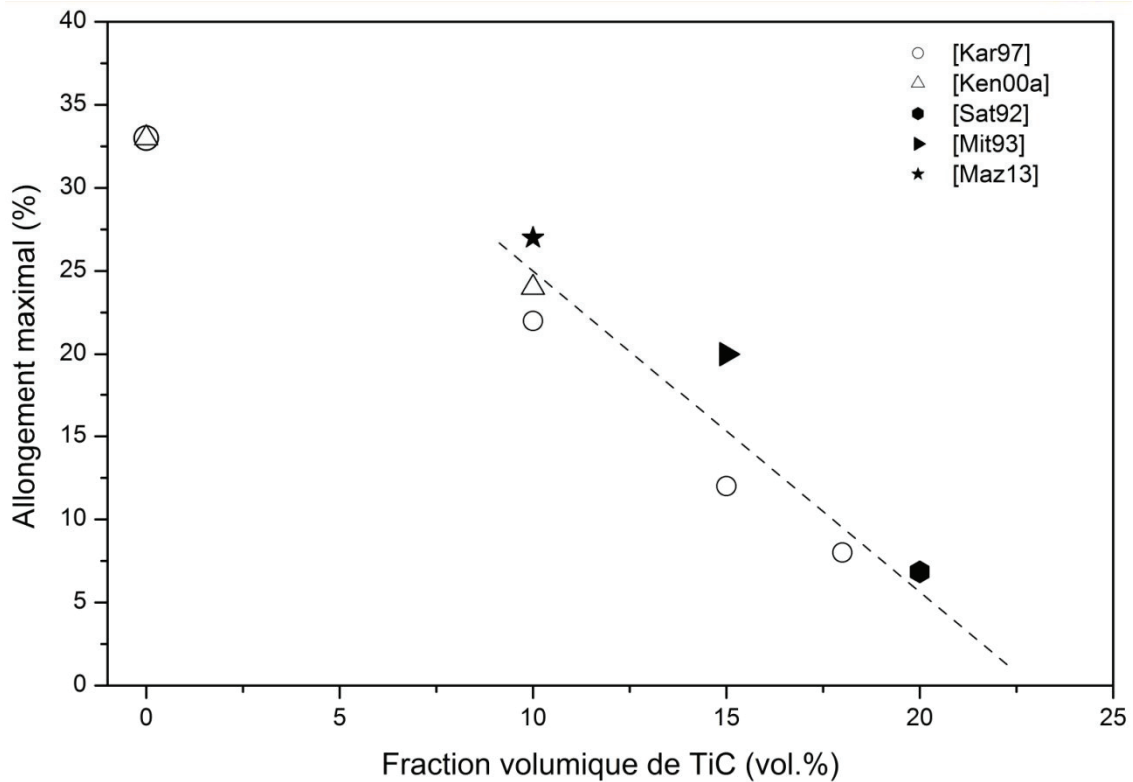
interphases entre Al et TiC lors de synthèses par dispersion exothermique réalisées par Mitra et al. [Mit93]. Dans cette étude, les auteurs relèvent deux autres phénomènes. D'une part, un décalage en composition du  $\text{TiC}_z$ , avec une perte de C qui entraîne une évolution de la stoechiométrie et, d'autre part, la présence de composés intermétalliques  $\text{Al}_x\text{-Ti}_y$ .

Concernant les propriétés mécaniques, elles sont développées dans le paragraphe suivant. Mais il est à noter que les techniques de synthèse réactive permettent d'en améliorer les valeurs notamment en raison d'une meilleure distribution du renfort dans la matrice. En effet, la caractérisation du faciès de rupture d'éprouvettes suite à des essais de traction, met en avant leur caractère ductile. Dans le cas des autres voies de synthèse, voies solide et liquide, les faciès de ruptures présentent des caractères mixtes, à la fois ductiles et fragiles qui peuvent s'expliquer par la microstructure duale obtenue. Néanmoins, les phases secondaires obtenues par les techniques de synthèse réactive constituent des points de faiblesse dans le composite [Sah91a, Sah91b].

#### - Propriétés mécaniques

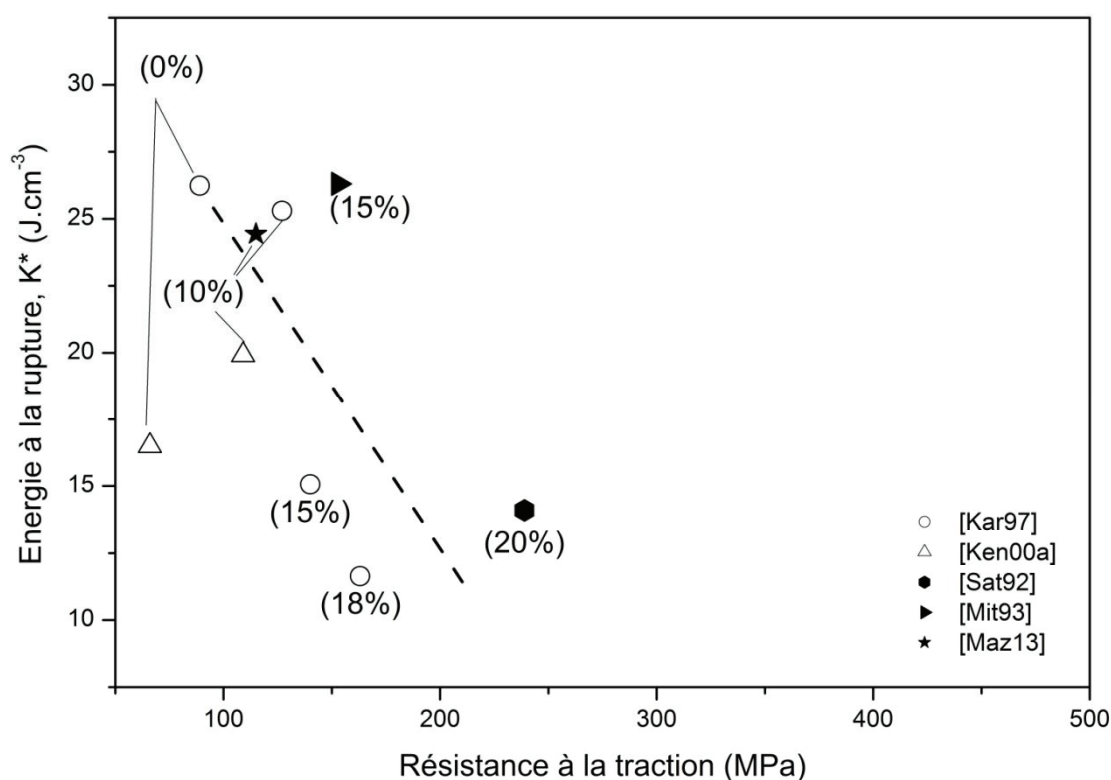
Dans le cas des composites à matrice métallique, la tendance qui se dégage d'après la littérature est qu'une augmentation du taux de renfort dans un composite s'accompagne généralement d'une amélioration des propriétés mécaniques. Néanmoins, on observe dans le même temps une diminution de l'allongement de ce dernier. Le composite tend donc à avoir un comportement fragile. La **Figure I.15** représente l'évolution de l'allongement maximal des composites Al-TiC en fonction de leur teneur en renfort. La ligne en pointillés représente la tendance générale que l'on obtient à partir de ces données issues de la littérature. Leur extrapolation suggère qu'au-delà d'une teneur de 22 vol.% de renfort, le composite doit avoir un comportement totalement fragile avec une valeur d'allongement nulle.





**Figure I.15 :** Taux d’allongement maximal en fonction de la fraction volumique de TiC d’après la littérature (la ligne en pointillés représente la tendance générale donnée par ces résultats).

L’augmentation du taux de renfort dans le PRMMC s’accompagne également d’une augmentation de ses propriétés telles que le module d’Young, la limite d’élasticité ( $\sigma_{e0,2\%}$ ) et la limite à la rupture ( $\sigma_R$ ). La **Figure I.16** représente l’évolution de la limite à la rupture ainsi que de l’énergie à la rupture ( $K^*$ ) en fonction de la teneur en renfort. La droite en pointillé donne la tendance générale de l’évolution de ces propriétés mécaniques. Une augmentation du taux de renfort s’accompagne d’une augmentation de la résistance à la traction mais aussi d’une baisse de l’énergie à la rupture qui correspond à une évolution du comportement vers plus de fragilité.



**Figure I.16 :** Valeur de la résistance à la traction et de l'énergie à la rupture pour des PRMMC à matrice Al et renfort TiC d'après la littérature (le taux de renfort en fraction volumique est indiqué entre parenthèses).

L'évolution de ces propriétés mécaniques selon la voie de synthèse utilisée et en fonction du taux de renfort incorporé est détaillée en **Annexe I.2**.

#### - Vieillissement

Comme cela a été précisé précédemment (Cf. **Chapitre I.III.1.b**, **Figure I.14**, p.52), l'aluminium et le carbure du titane ne sont en équilibre qu'au-delà de 812°C [Via90]. Cela implique la possibilité d'un retour à l'équilibre du système au refroidissement et surtout au cours de sa vie selon la réaction :



Dans leurs travaux, Viala et al. démontrent, à travers une étude expérimentale des équilibres entre phases dans le système ternaire Al-C-Ti, qu'à une température inférieure à 812°C le carbure de titane réagit avec la matrice Al pour former les phases  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Par la suite, d'autres études ont conforté ces résultats en concluant à la formation de ces deux phases suite à des traitements thermiques longs à une température de l'ordre de 600°C [Pan96, Sat92].

De même, suite à des traitements thermiques de vieillissement allant de 24 à 496 heures à une température de 640°C, les études menées par Mitra et al. [Mit91, Mit93] montrent, qu'en plus des phases  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , la réaction entre Al et TiC peut mener à la formation d'autres intermétalliques Al-Ti ( $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ) mais qui ne sont que des phases secondaires.

A la suite de traitements thermiques à 700°C, Kennedy et al [Ken01] ont permis grâce à une caractérisation en DRX, de quantifier l'évolution des phases TiC et  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dans le temps. Concernant le TiC, sa teneur est de 12,3 wt.% au bout d'une heure de traitement et n'est plus que de 7,2 wt.% au bout de 240 heures. L' $\text{Al}_4\text{C}_3$  n'a pu être quantifié en dessous de 48 heures de traitement, du fait du seuil de détection en DRX, avec une teneur de 1,7 wt.%. Ce taux augmente à 5,9 wt.% au bout de 240 heures de traitement.

### 2- Autres Systèmes

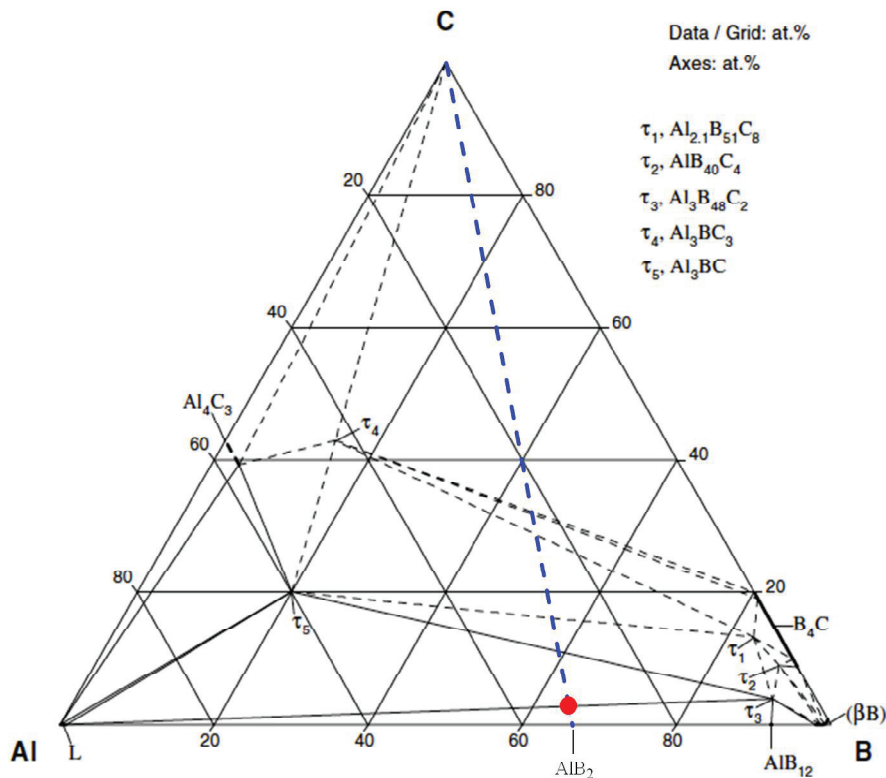
Dans ce travail nous avons étudié en détail les mécanismes qui conduisent à la synthèse d'un composite Al-TiC par le biais d'une réaction à haute température entre deux matériaux précurseurs  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et C. L'un des objectifs de cette étude est d'identifier les critères qui permettent de déterminer si un composite matrice/renfort donné peut être obtenu par une synthèse réactive dans le système ternaire considéré. Pour cela nous avons réalisé quelques essais de synthèse dans des systèmes différents de Al-C-Ti. Afin de faciliter la présentation des résultats puis la discussion, ces systèmes font l'objet d'une présentation synthétique dans ce paragraphe.

#### a. Présentation du système Al-B-C

Un composite à matrice Al et renfort  $\text{B}_4\text{C}$  se distingue à priori par de très bonnes propriétés mécaniques ainsi que par sa légèreté (la densité du renfort  $\text{B}_4\text{C}$  étant de 2,51). Ces propriétés font donc de ce matériau une piste sérieuse pour des applications en aéronautique et en aérospatiale.

Ce matériau est étudié depuis plusieurs années à l'université de Californie où un brevet a été déposé pour une méthode de densification par SPS (Spark Plasma Sintering) sur un composite Al- $\text{B}_4\text{C}$  avec une teneur en renfort de 10% massique [BI06]. Ce travail se distingue notamment par l'utilisation du cryo-broyage, à des températures comprises entre -150°C et -269°C (Helium liquide), qui permet d'obtenir des poudres suffisamment fines à partir d'un matériau aussi ductile que l'aluminium. Le second intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'à cette température la réactivité entre Al et  $\text{B}_4\text{C}$  est minimisée. Néanmoins cette méthode

est difficilement industrialisable et amène donc à envisager d'autres voies de synthèse telle que la synthèse réactive. Cette dernière nécessite de trouver un domaine thermodynamique stable afin que la matrice et le renfort soient en équilibre. La revue du système ternaire Al-B-C de Grytsiv et al. montrent qu'il n'existe aucun équilibre entre les phases Al et  $B_4C$  en dessous de  $1400^\circ C$  [Gry04]. L'équilibre entre le liquide riche en Al et  $B_4C$  n'apparaît que pour des températures supérieures ou égales à  $2177^\circ C$  d'après Wen [Wen93]. Ces températures sont problématiques dans la conception de ce type de matériaux car, d'une part, elle favorise la croissance du renfort (que l'on souhaiterait de taille nanométrique) et, d'autre part, implique de mettre en place un système de trempe pour figer le système qui aura tendance à revenir à l'équilibre basse température en refroidissant.

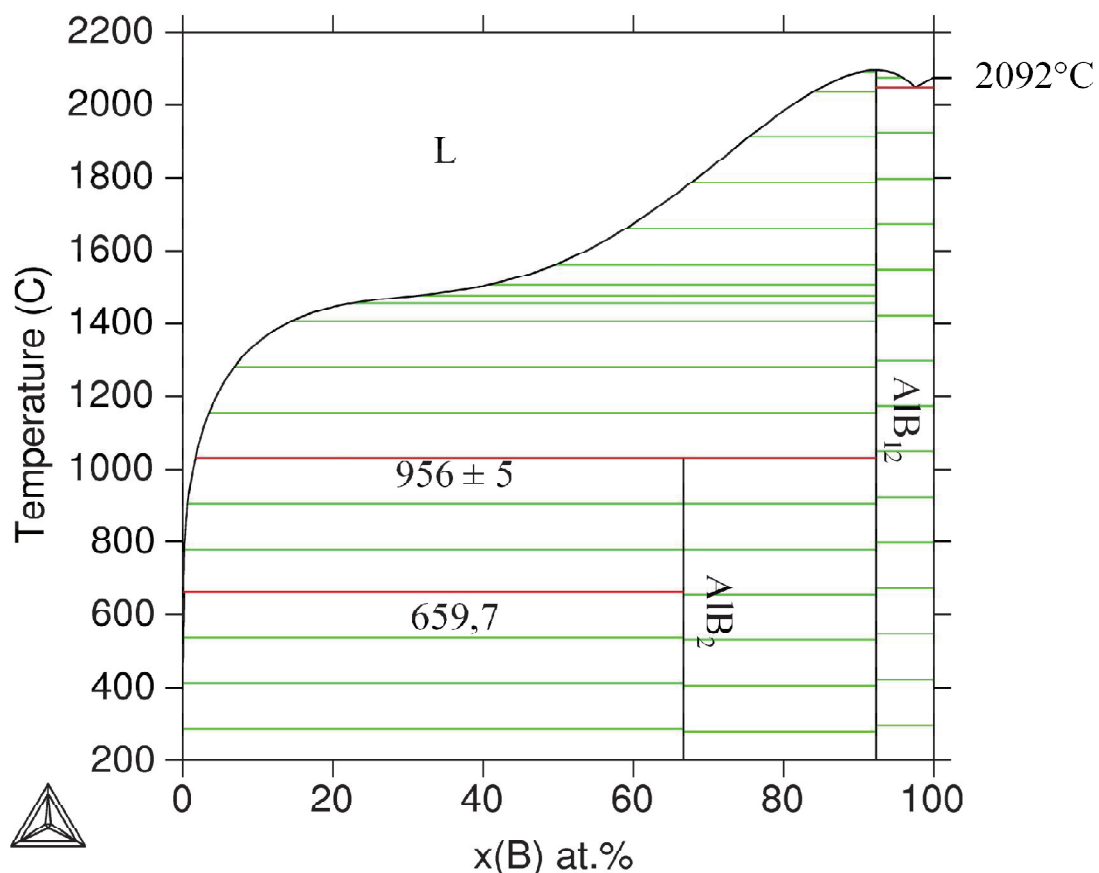


**Figure I.17 :** Section isotherme du système Al-B-C à  $1000^\circ C$  proposée par Grytsiv et Rogl [Gry04] et principe de formation d'un composite Al- $\tau_3$  à partir d'un mélange initial de précurseurs  $AlB_2 + C$  avec un ratio entre les précurseurs correspondant au point rouge.

D'après la revue du système Al-B-C effectuée par Grytsiv et Rogl en 2004 [Gry04], il apparaît que le liquide riche en Al est en équilibre avec le composé ternaire riche en bore  $\tau_3-Al_3B_{48}C_2$ . Les auteurs mettent en évidence l'existence de deux autres composés ternaires,  $\tau_1-Al_{2.1}B_{51}C_8$  et  $\tau_2-AlB_{40}C_4$ . Si la réalisation d'un composite Al- $B_4C$  est rendu difficile en

raison notamment des équilibres entre phases et de la stabilité en température des carbures ternaires  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , et  $\tau_3$ , il est en revanche envisageable de réaliser des PRMMC base Al renforcés par les phases ternaires telles que  $\tau_3$ - $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$  dont les propriétés sont voisines de celles de  $\text{B}_4\text{C}$  [Gry09]. Pour étudier la faisabilité de ce PRMMC par la voie de synthèse réactive, les précurseurs  $\text{AlB}_2$  et C, qui ne sont pas en équilibre thermodynamique, seront envisagés (Cf. **Figure I.17**). De plus, le composé  $\text{AlB}_2$  est d'autant plus intéressant comme précurseur que sa décomposition péritectique ( $\text{AlB}_2 \rightarrow \text{L} + \text{AlB}_{12}$ ) intervient dès  $956^\circ\text{C}$  [Gry09].

Les températures fixées pour les traitements thermiques sont au-delà de la température de transformation péritectique de la phase  $\text{AlB}_2$ . En effet, d'après la littérature [Gry09, Hal00], il a été établi que la phase  $\text{AlB}_2$  se décompose en une phase liquide (riche en Al) et en  $\text{AlB}_{12}$  à une température de  $956^\circ\text{C}$  (Cf. **Figure I.18**). En environnement carbone, la décomposition de la phase  $\text{AlB}_2$  conduit à la formation d'un composé  $\text{AlB}_{12}$  qui s'enrichit en C conduisant ainsi à la formation de  $\tau_3$ - $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$  qui est la phase que l'on souhaite former pour renforcer la matrice Al.



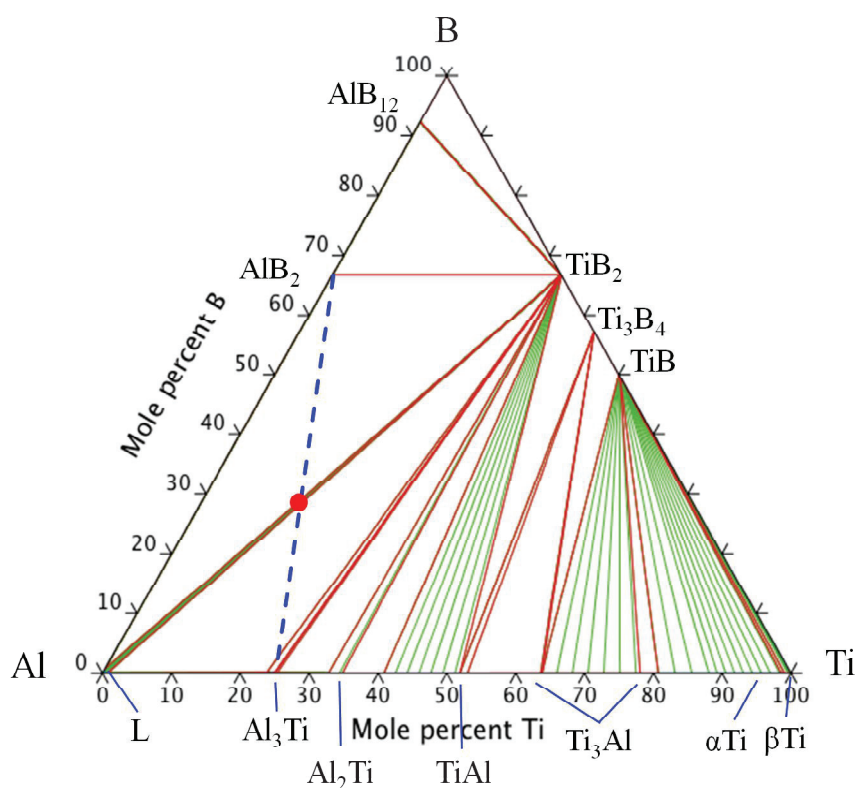
**Figure I.18** : Diagramme de phase binaire Al-B [Gry09].

**Tableau I.1** : Propriétés des phases  $\tau_3$ - $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$  et  $\text{B}_4\text{C}$  [Gry09].

Composé	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Module (GPa)	Knoop (GPa)	Vickers (GPa)	Ténacité ( $\text{MPa.m}^{1/2}$ )	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$\tau_3$ - $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$	-	-	23 – 37	25 – 30	4 – 5,3	19,6 (310K)
$\text{B}_4\text{C}$	2,52	450 – 470	29 – 37	-	3 – 4	30 – 42

b. Présentation du système Al-B-Ti

Le diborure de titane  $\text{TiB}_2$  est une phase utilisée comme renfort lors de la synthèse de composites à matrice aluminium [Kel95, Dav93, Tjo00]. Par ailleurs, la section isotherme à  $900^\circ\text{C}$  représentée sur la **Figure I.19** et calculée à partir de l'optimisation thermodynamique proposée par Witusiewicz et al. [Wit09], indique à la fois l'existence d'un équilibre Liquide- $\text{TiB}_2$  mais montre aussi que cet équilibre pourrait être obtenu par la réaction à  $900^\circ\text{C}$  entre les précurseurs  $\varepsilon$ - $\text{Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{AlB}_2$ , ce système pourra donc faire l'objet d'une étude de faisabilité.

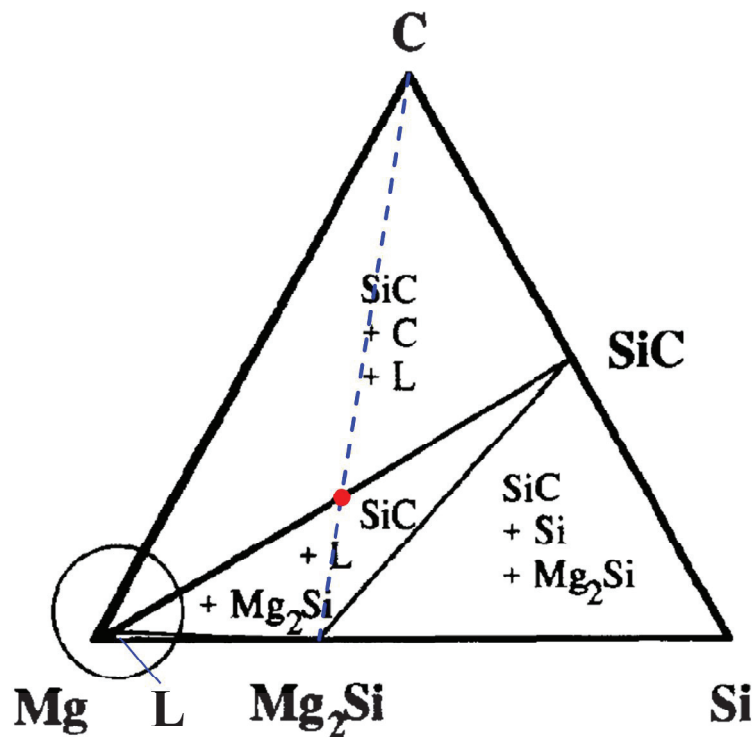


**Figure I.19** : Section isotherme du système Al-B-Ti à  $900^\circ\text{C}$  d'après Witusiewicz et al. [Wit09] et principe de formation d'un composite Al- $\text{TiB}_2$  à partir d'un mélange initial de

précurseurs  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{AlB}_2$  avec un ratio entre les deux précurseurs correspondant au point rouge.

c. Présentation du système Mg-C-Si

En raison de sa faible densité ( $d = 1,74$ ) et de son point de fusion comparable à celui de l'aluminium ( $650^\circ\text{C}$  contre  $660^\circ\text{C}$ ), le magnésium présente un grand intérêt comme matrice dans un matériau composite. Parmi les matériaux envisagés comme renfort on trouve dans la littérature les fibres de carbone ou encore les particules de SiC [Mik86, Cla91, Ye04] avec lesquelles Mg est réputé pouvoir être facilement à l'équilibre, conduisant à une dissolution limitée du renfort [Epi93]. Le système n'a pas fait l'objet d'une revue de la littérature sur les équilibres entre phases et les propriétés thermodynamiques et nous utiliserons donc pour le représenter la section isotherme schématisée proposée par Epicier et al. (Figure I.20) [Epi93].



**Figure I.20 :** Représentation schématisée de la section isotherme à  $727^\circ\text{C}$  du système ternaire Mg-C-Si [Epi93] et principe de formation d'un composite Mg-SiC à partir d'un mélange initial de précurseurs  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et C avec un ratio entre les deux précurseurs correspondant au point rouge.

Il apparaît sur cette figure que le composé  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et le graphite ne sont pas en équilibre à la température indiquée et que la réaction entre ces deux phases, dans le cas d'un mélange avec une composition appropriée, peut conduire à la formation *in situ* de la matrice liquide Mg et du renfort particulaire SiC. Ce système pourra donc également faire l'objet d'une étude de faisabilité.



## **Chapitre II : Méthodes expérimentales**



### I- Préparation des crus de précurseurs

La confection des crus de précurseurs pour le système Al-Ti-C a été réalisée au Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes (LTME<sub>x</sub>) au CEA Saclay. Pour les systèmes Al-Ti-B et Mg-Si-C, la confection a été réalisée au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI).

#### 1- Matériaux de départ

Les poudres de précurseurs utilisées pour la préparation des crus sont des produits commerciaux provenant de fabricants de produits chimiques (Cf. **Tableau II.1**).

**Tableau II.1** : Précurseurs utilisés pour les synthèses.

Elément	Pureté	Granulométrie	Fournisseur
Al	99.8%	1,35-1,65 $\mu\text{m}$	Hermillon S.A.
B	96.5%	0,8 $\mu\text{m}$	H.C. Starck
C	99.9%	0,5 $\mu\text{m}$	Lonza
Al <sub>3</sub> Ti	99,0%	< 45 $\mu\text{m}$	Goodfellow
AlB <sub>2</sub>	-	< 46 $\mu\text{m}$	Sigma-Aldrich
TiAl	91,4%	-	Mecachrome
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	99+%	$\leq 10 \mu\text{m}$	Alfa Aesar
Mg <sub>2</sub> Si	$\geq 99\%$	840 $\mu\text{m}$	Sigma-Aldrich

Dans le cas des précurseurs du système Al-Ti-C, réalisés au CEA, les poudres de Al<sub>3</sub>Ti et C sont mélangées sous argon à l'aide d'un mélangeur tridimensionnel (Turbula) pendant une heure. Concernant le système Al-Ti-B ainsi que les échantillons étalon Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, un mélange sous argon a été réalisé dans une jarre en acier à l'aide d'un agitateur mécanique (Retsch). Ces préparations, faites au LMI, ont pour objectif d'homogénéiser les mélanges.

Enfin, dans le cas des systèmes Al-B-C et Mg.Si-C, les creusets utilisés pour les synthèses sont en fonte de contenant mais aussi de source de carbone. Ces creusets ont été usinés dans du graphite de pureté élevée (20 ppm d'impuretés) fourni par le Groupe Mersen.

## 2- Broyage haute énergie

Pour les mélanges  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$ , une étape de broyage haute énergie est réalisée afin de réduire la taille des grains de précurseurs, rompre les films d'oxydes présents à la surface des particules et favoriser le contact entre les précurseurs. Cette étape est réalisée dans un broyeur à attrition horizontal ZOZ (CM01) contenant une masse de 2250 grammes de billes en fer, pour des masses de poudre de l'ordre de 150 grammes. Le broyage s'effectue sous une atmosphère d'hélium, en alternant deux phases avec des vitesses de rotation différentes (800 tours/minute pendant 150 secondes et 600 tours/minute pendant 30 secondes) sur 720 cycles.

Le broyeur est ouvert sous boîte à gants et les poudres sont décollées manuellement.

## 3- Compaction isostatique à froid

Toujours pour les mélanges  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$  et avant de procéder à la compaction, la poudre est tamisée entre 32  $\mu\text{m}$  et 315  $\mu\text{m}$  puis dégazée sous vide primaire. La compaction isostatique à froid se fait sous une pression de 3000 bars pendant 1 minute. On obtient des barreaux de compacts de poudres d'une densité de l'ordre de 65 %.

Une partie des barreaux (les crus de précurseurs) ainsi préparés sont envoyés au LMI à Lyon pour réaliser différents traitements thermiques de synthèse et l'analyse des composites obtenus.

Concernant les mélanges  $\text{Al} + \text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{AlB}_2$  réalisés au LMI, le compactage a été réalisé dans une pastilleuse en carbure de tungstène.

## 4- Traitements thermiques réalisés au CEA

Un barreau de crus de précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$  est introduit dans une gaine en acier. Après mise sous vide et scellement, la gaine est soumise à un cycle thermique d'une durée de 20 minutes avec une température maximale de 1000°C. C'est lors de cette étape à haute température que le composite est synthétisé par réaction entre les précurseurs.

## 5- Densification

Le barreau de composite obtenu après l'étape haute température est finalement extrudé à chaud à une température de 500°C. Il est d'abord maintenu à cette température pendant 60 minutes avant l'étape de filage. Ce barreau peut ensuite être utilisé pour l'élaboration d'éprouvettes de traction. Dans le cas du composite  $\text{Al-TiC}$ , un barreau démonstrateur avait

fait l'objet d'une campagne de caractérisation mécanique par EADS-IW (actuel Airbus Group Innovations) en 2006. Les propriétés mécaniques obtenues suite à ces essais de traction sont détaillées dans le **Chapitre III.I.1**. Les éprouvettes ont ensuite été envoyées au LMI pour une caractérisation microstructurale (Cf. **Chapitre III.I.2**).

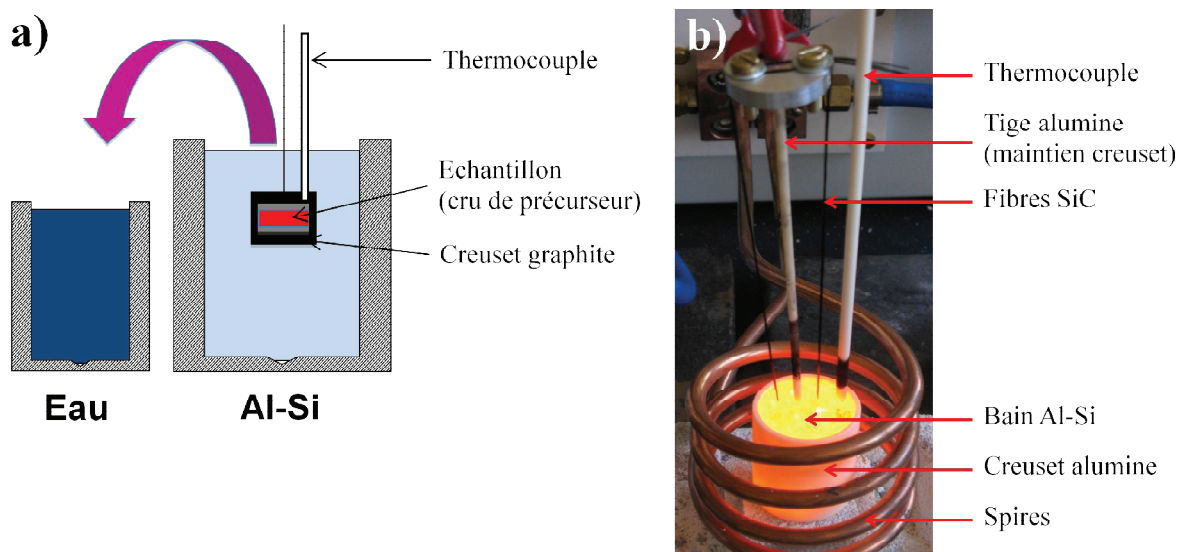
### II- Traitements thermiques des crus de précurseurs réalisés au LMI

#### 1- Synthèse des composites

Nous avons été amenés au cours de la thèse à synthétiser des matériaux composites à matrice métallique à partir des crus de précurseurs, la composition dépendant du système étudié. Ces synthèses ont été réalisées dans deux types de fours, chacun d'entre eux fonctionnant dans des gammes de températures spécifiques et complémentaires. Le premier four est basé sur un bain d'aluminium liquide permettant de faire des traitements thermiques jusqu'à 1000°C. Le second four est un four de trempe vertical permettant de réaliser des traitements thermiques de 1000°C jusqu'à 2000°C.

##### a. Four Aluminium liquide

Le schéma ci-dessous (Cf. **Figure II.1**) représente le montage du four d'aluminium liquide. Il est composé d'un creuset en alumine contenant un alliage Al-Si, creuset qui est placé au milieu des spires d'un générateur à induction, permettant de chauffer l'alliage jusqu'à fusion et au-delà. La température du liquide est régulée à l'aide d'un thermocouple placé dans le bain avec une compensation de soudure froide à 0°C. Ce système nous permet de réaliser des traitements thermiques de « courte durée », à des températures comprises entre 700°C et 1000°C. L'intérêt de ce montage est, d'une part, de pouvoir réaliser des traitements thermiques isothermes, y compris pour des temps courts, c'est-à-dire inférieur à 1 minute. D'autre part, la synthèse se faisant dans l'aluminium liquide, le potentiel chimique d'oxygène dans le creuset graphite est très faible. Ceci permet de prévenir l'oxydation des échantillons lors des synthèses.

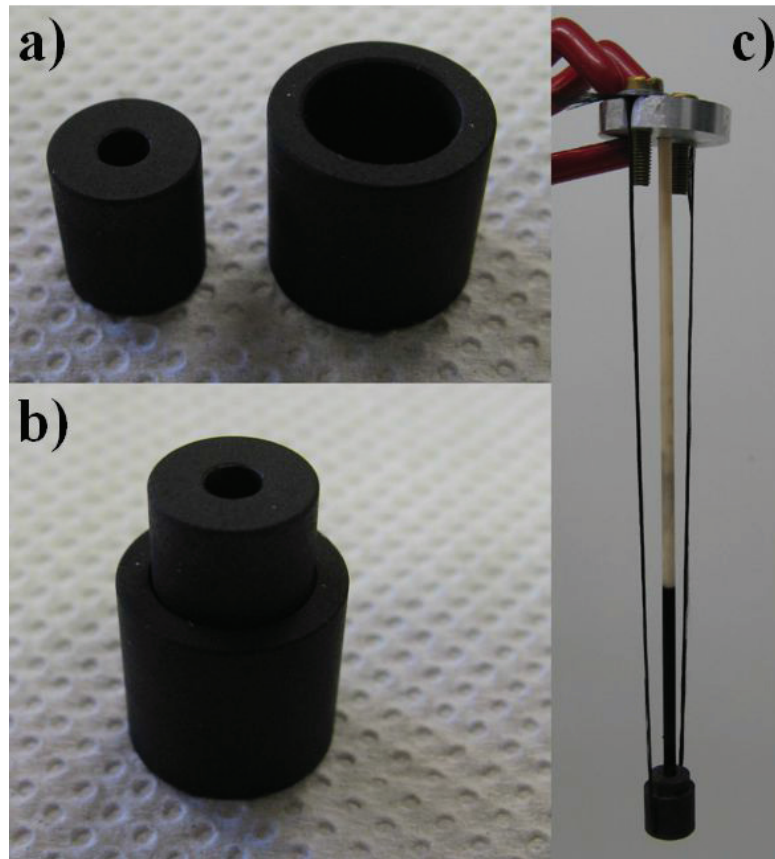


**Figure II.1** : Four aluminium liquide : **a)** schéma, **b)** photo.

Concrètement, les traitements thermiques sont réalisés selon le procédé suivant :

Un échantillon (cru de précurseurs) est introduit dans un creuset en graphite. Le creuset a été, au préalable, dégazé dans un four à une température de 900°C pendant 24h sous un vide dynamique secondaire (de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar). Cette étape de dégazage est réalisée, d'une part, pour des raisons de sécurité afin d'éviter que le dégazage ne se produise pendant le traitement thermique de l'échantillon et, d'autre part, afin que les gaz provenant du creuset ne viennent pas polluer la réaction qui se produit entre les différents réactifs du compact de poudre.

Le creuset en graphite contenant le compact de poudre est fermé par un bouchon en graphite. Pour maintenir le creuset et pour pouvoir l'immerger, une tige en alumine est placée dans un orifice du bouchon prévu à cet effet. Le bas du creuset est maintenu par des fibres Nicalon (SiC). La tige en alumine et les fibres SiC sont ensuite fixées à une pièce métallique qui est utilisée pour la fixation du dispositif lors du traitement thermique (Cf. **Figure II.2**).



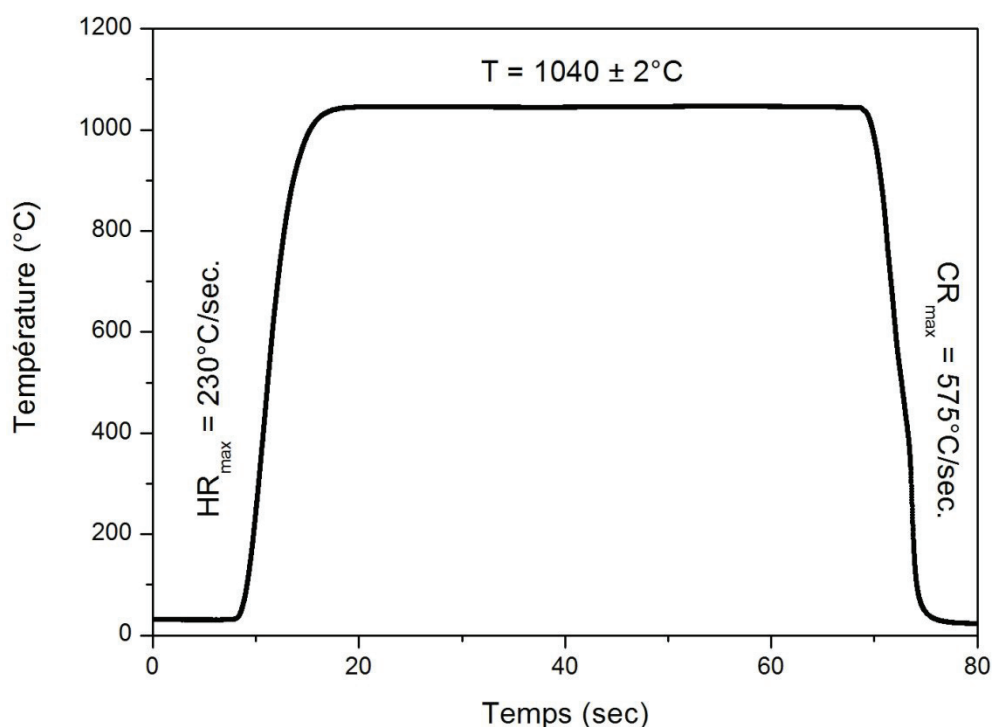
**Figure II.2 :** Dispositif contenant l'échantillon : **a)** vue éclatée creuset + bouchon, **b)** creuset et bouchon montés, **c)** système de maintien du creuset dans le bain Al-Si.

Le creuset est ensuite immergé dans le bain d'alliage Al-20wt.%Si durant un temps donné. La dernière étape de ce traitement thermique est une étape de trempe, le creuset en graphite est sorti du bain Al-Si et immergé immédiatement dans un récipient contenant de l'eau.

L'objectif, avec ce four, est de pouvoir réaliser des traitements isothermes de courte durée, avec des rampes de montée et de descente rapides. Un creuset en graphite (d'une masse de 3 grammes) contenant un compact de poudre (400 mg) ainsi qu'un thermocouple de type K a été préparé pour vérifier les vitesses de chauffe et de trempe. Ce creuset a été adapté afin que le thermocouple soit au plus prêt de l'échantillon. Le bain Al-Si a été placé à une température de 1040°C, le creuset contenant le thermocouple est alors immergé dans le bain et maintenu ainsi jusqu'à stabilisation de la température à l'intérieur du creuset. Cette immersion a été suivie d'une trempe dans le bain d'eau glacée.

La courbe ci-dessous (Cf. **Figure II.3**) représente l'évolution de la température au cours du temps à l'intérieur du creuset de calibration. L'acquisition a été réalisée via un appareil enregistreur de la marque Graphtec (GL220) avec une acquisition toutes les 10  $\mu$ s.

Cet appareil permet, via des entrées analogiques, d'enregistrer l'évolution de la tension de sortie du thermocouple au cours du traitement.



**Figure II.3 :** Température du creuset en fonction du temps lors de l'essai de calibration ( $HR_{\max}$  : maximum heating rate,  $CR_{\max}$  : maximum cooling rate).

Cette courbe a été tracée après un calcul par une équation polynomiale de la température en degrés Celsius à partir de la valeur de la tension de sortie du thermocouple enregistrée en mV. L'analyse des données ainsi que le calcul des pentes en montée et en descente en température complètent les caractéristiques du dispositif de chauffe. D'après la **Figure II.3**, on atteint la température de  $1000^\circ\text{C}$  en 8 secondes, c'est-à-dire une vitesse de chauffe maximale de  $HR_{\max} = 230^\circ\text{C/seconde}$  ( $160^\circ\text{C/seconde}$  en moyenne). Lors de la trempe, le retour à la température ambiante se fait en 7 secondes, c'est-à-dire une vitesse de refroidissement maximale de  $CR_{\max} = 575^\circ\text{C/seconde}$  ( $226^\circ\text{C/seconde}$  en moyenne). De plus, durant le palier isotherme, l'incertitude sur la température est au maximum de  $\Delta T = \pm 2^\circ\text{C}$ .

Cet essai nous permet donc de valider le dispositif de traitement en four d'Aluminium liquide qui permet de réaliser des traitements thermiques isothermes et ce, même pour des temps d'immersion inférieurs à 1 minute. D'après la **Figure II.3**, le temps minimum d'immersion pour un traitement thermique acceptable avec ce four est de 20 secondes. Cette caractéristique

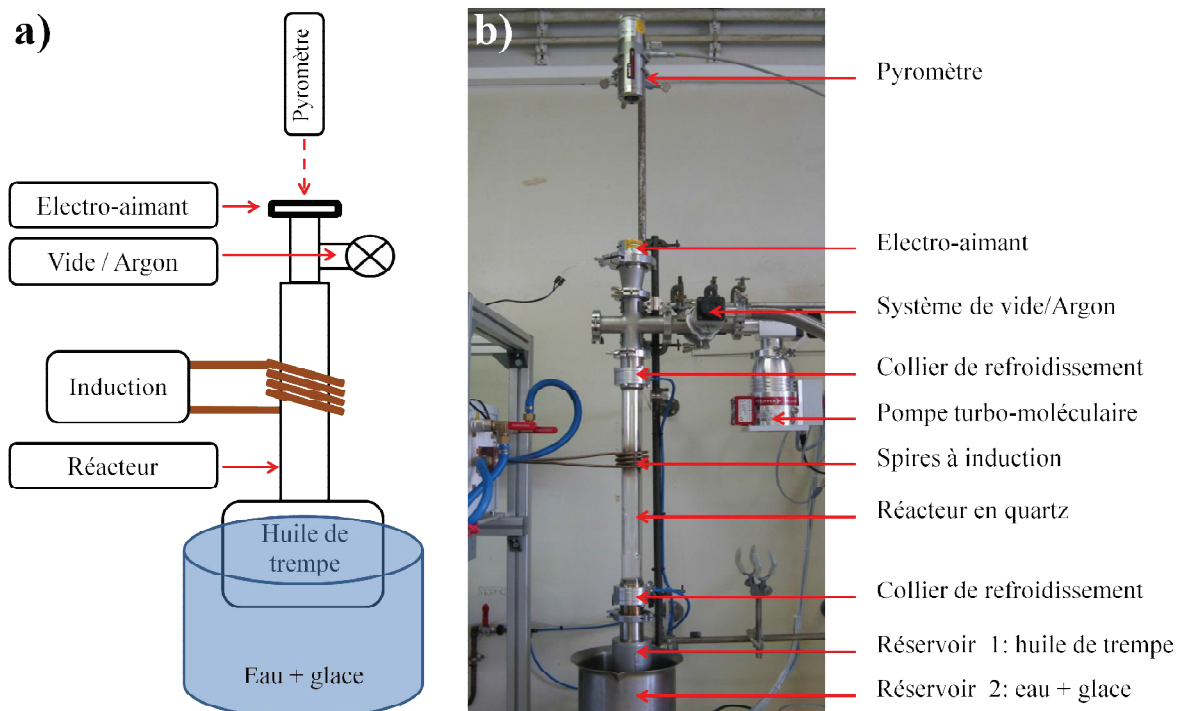


est essentielle dans l'objectif de décomposer la réaction de synthèse et obtenir des « instantanés » de la réaction pour un temps donné.

### b. Four de trempe vertical

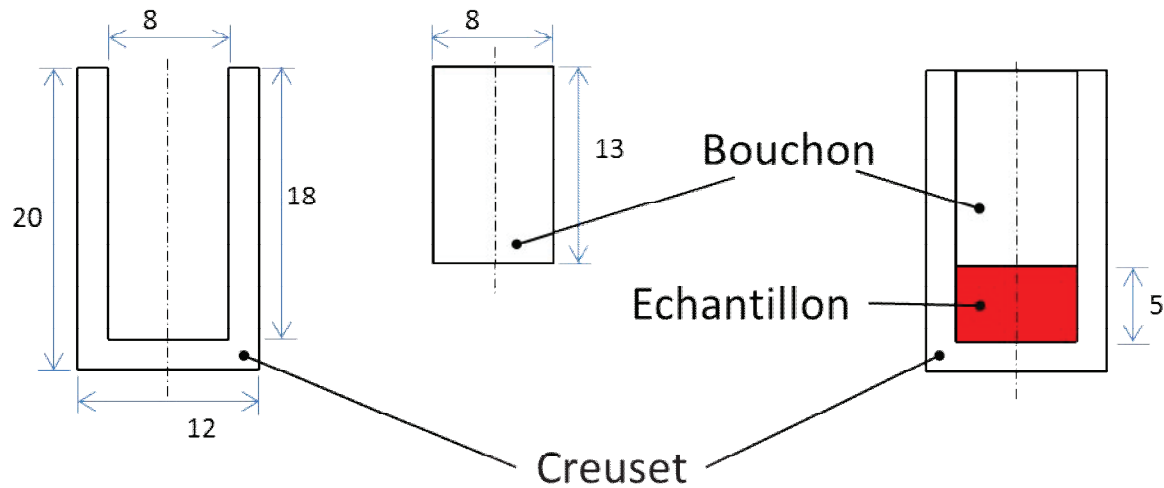
Ce four a été développé afin de réaliser des traitements thermiques à haute température, compris entre 1000°C et 2000°C. L'objectif ici est de pouvoir synthétiser et étudier des composites dont les phases ne se forment qu'à haute température.

Le four (**Figure II.4**) est constitué d'un réacteur en quartz qui forme un système isolé dans lequel sont réalisées les synthèses. Ce réacteur est protégé par un contre-tube en quartz qui peut facilement être changé en cas de besoin (casse, dépôt à sa surface gênant la visibilité, etc...). Le réacteur est placé au milieu d'une spire connectée à un générateur à induction. Le réacteur est connecté à deux systèmes de pompage, primaire et secondaire. Une arrivée d'argon permet de purger l'enceinte du réacteur avant les synthèses réalisées sous vide. Un réservoir d'huile connecté au bas du réacteur permet de réaliser des trempes à la fin d'un traitement thermique. Il s'agit d'une huile spécifique (Inland TWn Neyco) dont la caractéristique est d'avoir une valeur de pression de vapeur saturante très basse ( $<10^{-6}$  mbar à 25°C) permettant de travailler sous vide secondaire. Enfin, la température du creuset en graphite est mesurée par un pyromètre bichromatique (Modline SR de marque Ircon), dont la gamme de température est comprise entre 1000°C et 3000°C.



**Figure II.4 :** Four de trempe vertical : **a)** schéma de principe, **b)** photo.

De même que pour le four d'aluminium liquide, les synthèses sont réalisées dans des creusets cylindriques en graphite munis d'un bouchon cylindrique (**Figure II.5**). Le volume disponible pour l'échantillon est un cylindre de 8 mm de diamètre pour une hauteur maximale de 5 mm. Le creuset est rempli sous atmosphère d'argon (en boîte à gants) puis fermé à l'aide d'un bouchon en graphite ajusté. Il est ensuite suspendu à l'intérieur du réacteur par des fibres de SiC, de façon à ce que le creuset soit au milieu des spires du générateur à induction, et le tout est maintenu via un système d'électroaimant. Ainsi, pour réaliser la trempe, il suffit de couper l'alimentation de cet électroaimant, ce qui entraîne la chute du creuset dans le réservoir d'huile de trempe. Les traitements thermiques étant réalisés sous vide dynamique primaire (max.  $10^{-3}$  mbar) et le creuset suspendu dans le réacteur, cela permet de minimiser les pertes thermiques aux pertes par radiation.



**Figure II.5** : Géométrie des creusets en graphite utilisés avec le four de trempe (dimensions en mm).

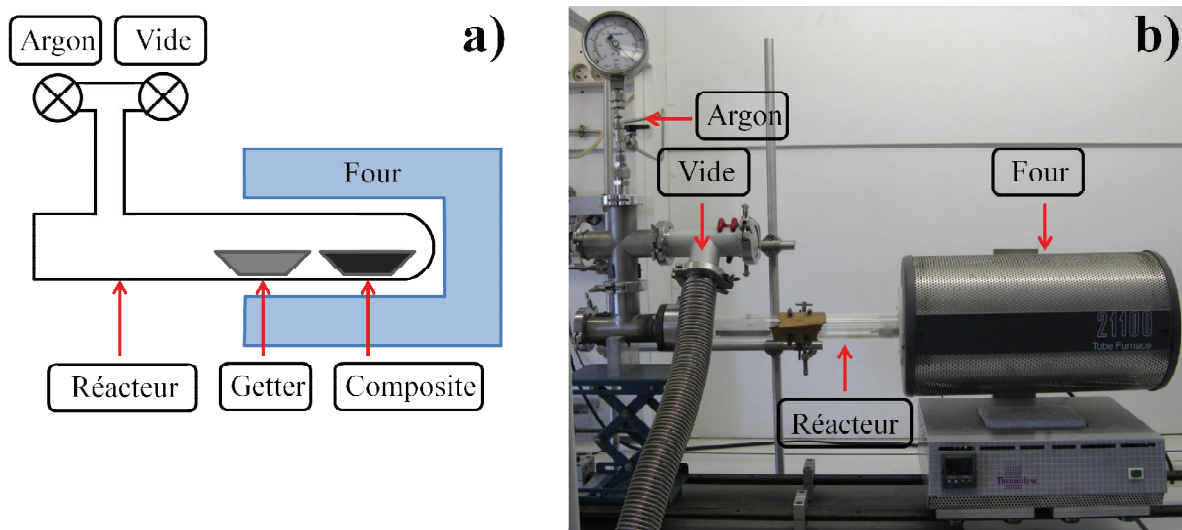
Le chauffage par induction est réalisé via un générateur Celes d'une puissance de 25 kW. Ce générateur fournit une puissance contrôlée à un coffret capacitif, fournissant un courant alternatif. Ce flux de courant circule dans une spire en cuivre, l'inducteur, produisant un champ magnétique. Sous l'effet de ce champ, des courants de Foucault parcourent le creuset en graphite (conducteur) placé au milieu des spires. Le creuset est alors chauffé par la dissipation de la chaleur par effet joule. Cette chaleur se propage, enfin, dans tout le creuset par un effet de conduction thermique. Dans le cas des synthèses présentées dans ce manuscrit, connaissant la courbe de Température du creuset en fonction de la puissance appliquée, nous avons régulé la puissance du générateur afin d'atteindre et de stabiliser la température voulue. En utilisant cette configuration de creuset (**Figure II.5**), la plage de température de synthèse est de  $1000^{\circ}\text{C} < T < 2000^{\circ}\text{C}$ . Des études de calibration en température, basées sur des échantillons de référence, sont toujours en cours pour estimer l'hétérogénéité en température dans le creuset et la température réelle de l'échantillon. Pour ce travail, nous considérerons la mesure de température de synthèse avec une incertitude de  $\Delta T = \pm 50^{\circ}\text{C}$ .

## 2- Vieillissement des composites

La synthèse de composites à haute température tend à former les phases en équilibre à ces températures et nous amène à devoir prendre en considération leur évolution dans le temps à plus basse température, notamment à la température de fonctionnement (dans le cas d'une application industrielle). Des échantillons de composites ont donc été traités thermiquement à basse température (400, 500 et  $600^{\circ}\text{C}$ ). L'objectif de ces traitements est d'évaluer l'éventuelle

cinétique de retour à l'équilibre du composite et, ainsi, d'évaluer les risques réels du vieillissement.

Les traitements ont été réalisés à l'aide d'un four radiant (Cf. **Figure II.6**) comprenant un réacteur en quartz permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. Deux nacelles en alumine sont introduites dans le réacteur, la première contenant l'échantillon de composite et la seconde de la poudre de titane ayant la fonction de getter d'oxygène. Le réacteur est introduit dans le four pour un traitement de longue durée (380 heures).



**Figure II.6** : montage du four radiant : a) schéma, b) photo.

### III- Analyse du composite massif

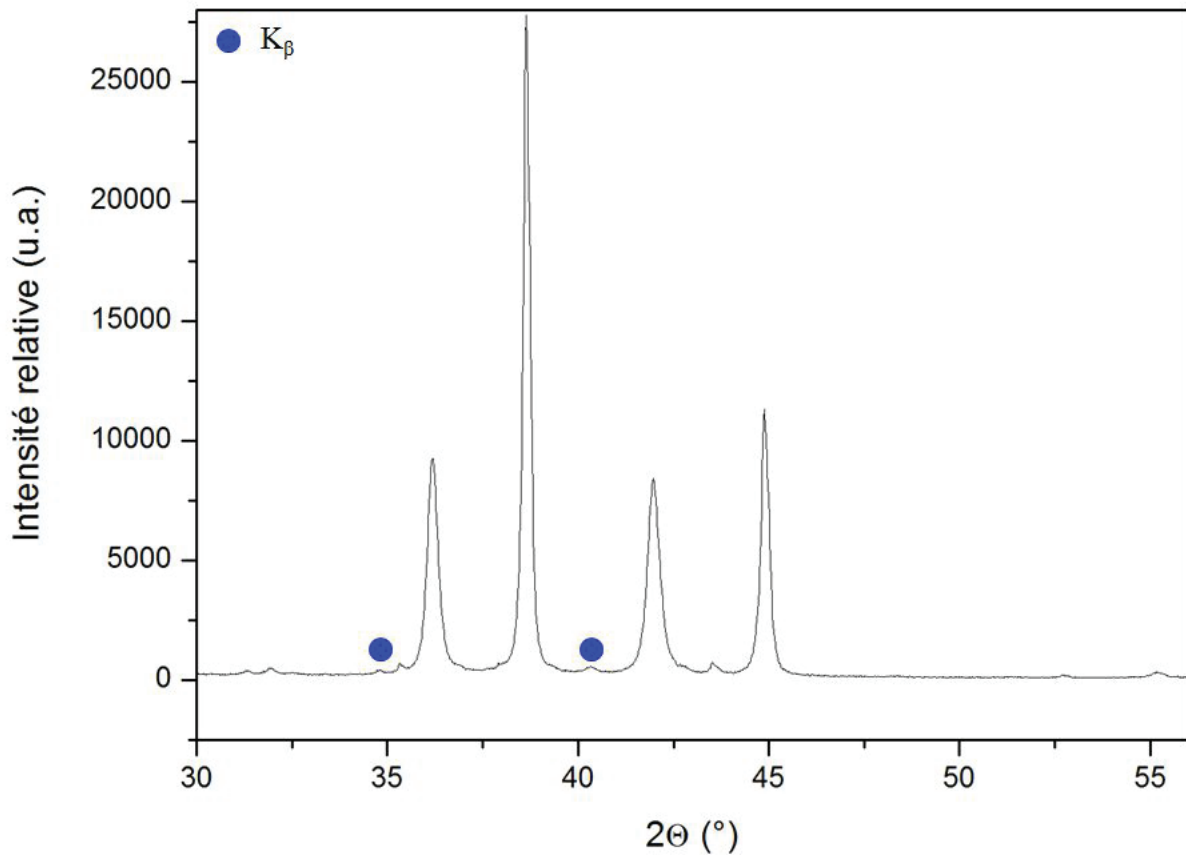
Suite à la synthèse, le composite est caractérisé en s'appuyant sur plusieurs techniques d'analyses. L'objectif est, d'une part, d'identifier les phases en équilibre et de les quantifier en analysant les résultats obtenus en DRX et EDX. D'autre part, la caractérisation porte sur la microstructure et la morphologie des phases en s'appuyant sur différentes techniques d'imagerie (MEB, MET).

#### 1- Diffraction des rayons X

##### a. Principe

La diffraction des Rayons X est une technique d'analyse et d'identification non destructive de la matière. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme (Cf. **Figure II.7**). Le diffractogramme a été obtenu en analysant un composite Al-TiC ; les

pics observés sont caractéristiques des différentes phases du composite. Leurs positions, données en  $2\theta$ , est en abscisse et leurs intensités en ordonnée.



**Figure II.7 :** Diffractogramme RX d'un composite Al-TiC.

Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Les directions des interférences constructives sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

$\theta$  : angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon (moitié de l'angle -  $2\theta$  - entre le faisceau incident et le détecteur),

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement,

$n$  : ordre de diffraction,

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant.

En faisant varier de concert l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau et l'angle de collecte  $\theta$  du détecteur, cette technique permet d'obtenir un diffractogramme caractéristique du composé étudié, avec des pics caractéristiques des phases présentes. La position des pics ainsi que leur intensité est une signature des phases cristallines présentes dans l'échantillon (Cf. **Figure II.7**).

L'identification des phases est obtenue en comparant la position des pics du diffractogramme à la base de données PDF2 (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

Au cours de cette thèse, nous avons été amenés à réaliser des acquisitions sur deux types de diffractomètre. Un appareil disponible au sein du laboratoire, de la marque PANalytical. Cet appareil est équipé d'un détecteur linéaire de 127 canaux sur  $2^\circ$ , d'une fente de divergence fixe de  $\frac{1}{2}$  degré ainsi qu'une fente anti-diffusion de  $1^\circ$ . Les raies  $K_\beta$  sont atténuées par un monochromateur graphite. Le second appareil, de la marque BRUKER (D8 Advance), est disponible au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon (CDHL). Il est équipé d'un détecteur de 1500 canaux, d'une fente de divergence variable ainsi que de fentes de Soller afin d'absorber les rayons divergents en sortie du tube de rayons X. Les raies  $K_\beta$  sont atténuées par un filtre Ni. Les deux appareils sont équipés d'une anticathode en Cuivre (de longueurs d'onde  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,544426 \text{ \AA}$ ). Le premier (PANalytical) est alimentée sous une tension de 45 kV et une intensité de 30 mA. Le second (BRUKER) est alimentée sous une tension de 33 kV et une intensité de 45 mA. Les diffractomètres sont à géométrie Bragg-Brentano.

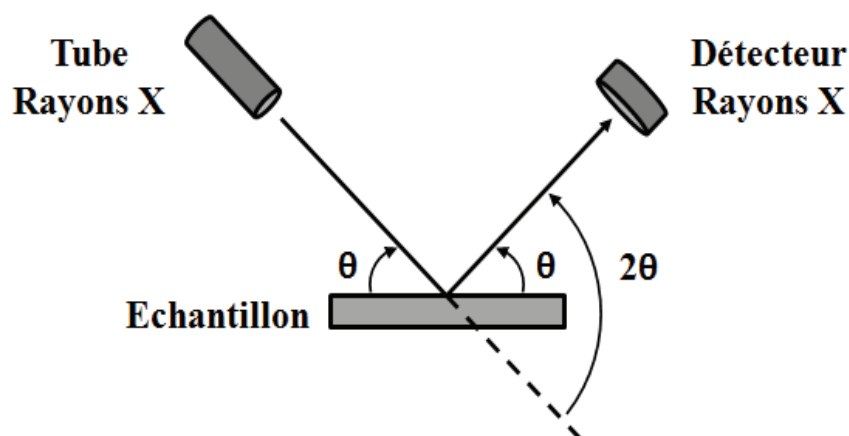
Concernant les diffractogrammes, ils sont de deux types selon le temps d'acquisition. Pour le temps court, une analyse DRX rapide (de l'ordre d'une heure) est réalisée pour obtenir une identification des phases. Les acquisitions sont réalisées sur une plage angulaire  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  avec un pas de  $0,022^\circ$  et un temps d'acquisition de 536 secondes par pas. Dans le cas du temps long, les analyses DRX sont réalisées sur des temps d'acquisition de l'ordre de 8 heures. L'objectif est d'améliorer le rapport signal/bruit, en vue d'affinements Rietveld, et de faire apparaître les phases minoritaires. Les acquisitions sont réalisées sur une plage angulaire  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  avec un pas de  $0,022^\circ$  et un temps d'acquisition de 4348 secondes par pas.

Le travail de traitement des diffractogrammes ainsi que l'identification des phases ont été réalisés avec le logiciel X'Pert HighScore de PANalytical. Lors de la présentation des

résultats et notamment lors de la détermination des phases, seront uniquement indexés les pics correspondants aux phases formées au cours des synthèses. Les pics correspondant aux raies  $K_{\beta}$ , identifiées sur le diffractogramme de la **Figure II.7** ne seront pas indexés.

### b. Préparation des échantillons

Deux types d'échantillons ont été analysés en DRX, des échantillons massifs et des poudres. Dans le cas des échantillons massifs, la surface analysée a été polie au préalable au papier SiC afin d'avoir une surface plane et de supprimer les couches d'oxydes formées lors de l'élaboration. L'échantillon est ensuite déposé dans un porte-échantillon contenant de la pâte à modeler qui permet de faire une mise à niveau de la surface irradiée. La surface de l'échantillon devant former un angle  $\theta$  avec le faisceau incident (Cf. **Figure II.8**).



**Figure II.8** : Schéma de la géométrie Bragg-Brentano utilisée sur les diffractomètres.

Dans le cas des poudres, nous utilisons plusieurs méthodes de préparation. Le choix de la méthode étant dicté par la quantité de matière. Lorsque la quantité de poudre est très faible, celle-ci est déposée sur un support en silicium monocristallin orienté de telle façon qu'il ne diffracte pas dans le domaine angulaire étudié. La poudre est mise en suspension dans une faible quantité d'acétone en utilisant un bain d'ultra-sons. On prélève ensuite la solution grâce à une pipette et on la dépose sur la pastille en silicium. Après évaporation de l'acétone, il ne reste plus que la poudre à analyser. Cette technique permet d'avoir un dépôt homogène et suffisamment fin pour rester très voisin du plan de référence. Ainsi, la correction du décalage en  $z$  sera faible.

Lorsque la quantité de poudre est supérieure à une centaine de milligrammes, la poudre est directement déposée dans un porte-échantillon en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) à

fond strié. On réalise ensuite la mise à niveau à l'aide d'une lame de verre. Cette méthode présente le risque, sous l'effet de la compaction, de favoriser l'orientation préférentielle des cristaux et donc de certains plans cristallins par rapport à d'autres. Cependant, ce phénomène est limité, d'une part, avec les porte-échantillons à fond strié du CDHL et, d'autre part par le fait que le TiC a une structure cubique et qu'il est isotrope.

Source:

- « Introduction to X-ray Powder Diffraction », R. Jenkins, R. L. Snyder, (1996), Wiley Interscience.

## 2- Caractérisation microstructurale

### a. MEB et analyse EDX

Les observations et les analyses ont été réalisées au Centre Technologique des Microstructures (CTμ). L'appareil utilisé est un MEB FEI Quanta 250 FEG équipé d'un détecteur EDX.

Deux types d'échantillons ont été observés en MEB, des échantillons massifs ainsi que des poudres. Dans le cas des échantillons massifs, le composite a été découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté puis enrobé dans de la résine en prévision d'une étape de polissage. Le polissage est d'abord réalisé sur support diamanté à liant métallique (d'une granulométrie de 20 μm), support spécialement adapté pour les matériaux durs. Ensuite, l'échantillon est poli sur un support tissé avec des suspensions diamantées de différentes granulométries (9 μm puis 3 μm). Enfin, la dernière étape se fait sur un support floqué contenant une suspension aqueuse de silice colloïdale (d'une granulométrie de 0,03 μm). Chaque étape de polissage est suivie d'un rinçage à l'eau et au papier optique de la surface de l'échantillon, suivi d'un passage en bac ultrason puis séché à l'air comprimé. Ces étapes ont pour objectif de nettoyer la surface de l'échantillon. Une dernière étape de dégazage sous vide, à l'aide d'une pompe turbomoléculaire, est nécessaire dans le cas d'échantillons poreux. Cette étape est réalisée à température ambiante, à une pression de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar pendant 15 heures.

Le principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) repose sur la génération d'un faisceau à partir d'un canon à électrons. Ce faisceau traverse ensuite la « colonne électronique », composées de lentilles électromagnétiques et de bobines de balayage. Le faisceau est ainsi focalisé sur l'échantillon. L'interaction entre ce faisceau et la matière génère



différents types d'électrons qui, lorsqu'ils sont collectés permettent de reconstituer une image de la surface de l'échantillon.

Les images MEB présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en exploitant deux types d'électrons. D'une part, les électrons secondaires, de faible énergie (de l'ordre de 50 eV), qui proviennent des couches superficielles de l'échantillon. Ils sont issus de l'ionisation par un choc inélastique entre l'électron incident et un atome. Ces électrons apportent des informations sur la topographie.

D'autre part, les électrons rétrodiffusés qui proviennent de l'interaction (choc élastique dans ce cas) du faisceau avec les noyaux des atomes formant l'échantillon. Ces électrons ont une forte énergie (de l'ordre de 30 % de l'énergie du faisceau incident) et proviennent d'une profondeur plus importante de l'échantillon. Plus les noyaux ont de protons (et donc de charges positives) et plus l'attraction avec les électrons sera forte. Ils sont donc sensibles au numéro atomique des atomes et permettent d'obtenir un contraste chimique.

Enfin, l'interaction du faisceau et des atomes génère des rayons X, phénomène qui résulte d'un mécanisme d'excitation et de désexcitation de ces atomes. En revenant à son état d'équilibre, l'atome émet un photon d'une énergie et d'une longueur d'onde spécifique. L'analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*, EDX) permet de collecter les photons émis et de les discriminer en énergie afin de réaliser, ainsi, une analyse chimique de l'échantillon.

L'EDX a été utilisée au cours de la thèse afin d'analyser les différents éléments composant les échantillons étudiés et de les quantifier en utilisant comme références des standards. Il s'agit d'échantillons d'éléments purs (Al, B, C, Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Ti, AlB<sub>12</sub>, Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, SiC, TiC) analysés en EDX au préalable et qui servent d'éléments de comparaison lors des quantifications.

### Source:

- « Microscopie électronique à balayage et microanalyses », F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon (2009), Edp Sciences.

## b. MET

Le principe de la Microscopie Electronique en Transmission (MET) repose sur la génération d'un faisceau à partir d'un canon à électrons. Ce faisceau est ensuite accéléré par une haute tension puis focalisé sur l'échantillon par un jeu de lentilles. En traversant la matière, le faisceau génère différents types de rayonnements. Selon l'information que l'on souhaite obtenir sur l'échantillon, on sélectionne un mode d'imagerie et on exploite ainsi un type de rayonnement correspondant.

Si l'on s'intéresse au mode image (champ clair), on se place alors dans le plan image. Les électrons transmis à travers l'échantillon vont former une image dont le contraste dépend de la nature des atomes, de l'épaisseur ou encore de la densité de l'échantillon.

On peut aussi se placer dans le plan focal et travailler ainsi sur les électrons diffractés. Il s'agit du mode en faisceau parallèle ou SAD (*Selected Area Diffraction*). Dans ce cas on peut, d'une part, caractériser l'échantillon à travers la figure de diffraction obtenue (similaire à celles obtenues en DRX). D'autre part, en mode champ sombre, on peut former à partir des électrons diffractés une image qui apporte des informations sur le réseau cristallin.

Les échantillons doivent répondre à certains critères pour être observés au MET, les plus importants étant la conductivité et l'épaisseur. La préparation des échantillons est donc très importante et passe par plusieurs étapes. Tout d'abord, une lame (environ 500  $\mu\text{m}$ ) est découpée à la scie à fil. Ensuite, cette lame est amincie mécaniquement par une méthode de polissage. Enfin, la dernière étape d'amincissement est effectuée par bombardement ionique. Cette dernière étape, ainsi que l'observation au MET ont été effectuées par Sabine Lay au Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) à Grenoble.

Des observations au MET sur un composite Al-TiC, entièrement synthétisé au LTMEx (CEA Saclay), ont été effectuées par T. Miyasaki à l'Université de Tohoku à Sendai (Japon).

### Source:

- Site MET : guide de préparation des échantillons

(<http://temsamprep.in2p3.fr/accueil.php?lang=fr>).

- « Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission », J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, (2007), PU Saint-Etienne.

### 3- Analyse de composition par faisceau d'ions

Les spectrométries de rétrodiffusion de Rutherford (RBS : *Rutherford Backscattering Spectrometry*) et de rétrodiffusion nucléaire (NBS : *Nuclear Backscattering Spectrometry*) sont des techniques d'analyse non destructives des matériaux par faisceau d'ions. Elles permettent une quantification des éléments à partir du faisceau d'ions  $\text{He}^{2+}$  à haute énergie rétrodiffusé par l'échantillon et ce, sans avoir à utiliser d'étalons.

Plus concrètement, lorsque le faisceau d'ions traverse la matière, la majorité des ions est implantée dedans et un nombre infime d'entre eux sont rétrodiffusés suite à une collision avec le noyau d'un atome de l'échantillon. Ce nombre dépend de la concentration de l'élément analysé ainsi que de la taille de son noyau. La collision entraîne un échange d'énergie en raison de la force d'interaction entre les deux particules. La quantité d'énergie dépend de la masse des atomes. De plus, la particule perd de l'énergie en traversant la matière, cette quantité d'énergie dépend de la capacité d'arrêt du matériau.

Dans le cas de la RBS, les interactions sont dues aux forces de coulomb, tandis que pour la NBS il s'agit d'interactions nucléaires. L'intérêt, dans le second cas, est d'avoir une section efficace plus importante lors de l'analyse des éléments légers.

La distribution de l'énergie et le rendement de ces ions sont ensuite mesurés dans une gamme d'angle donnée et permettent ainsi de déterminer les éléments constitutifs du matériau et de les quantifier. Le matériau est sondé sur une profondeur d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

Les analyses ont été réalisées par Stéphane Gavarini à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL, UMR5822), sur l'accélérateur Van de Graaff 4MV.

#### Source:

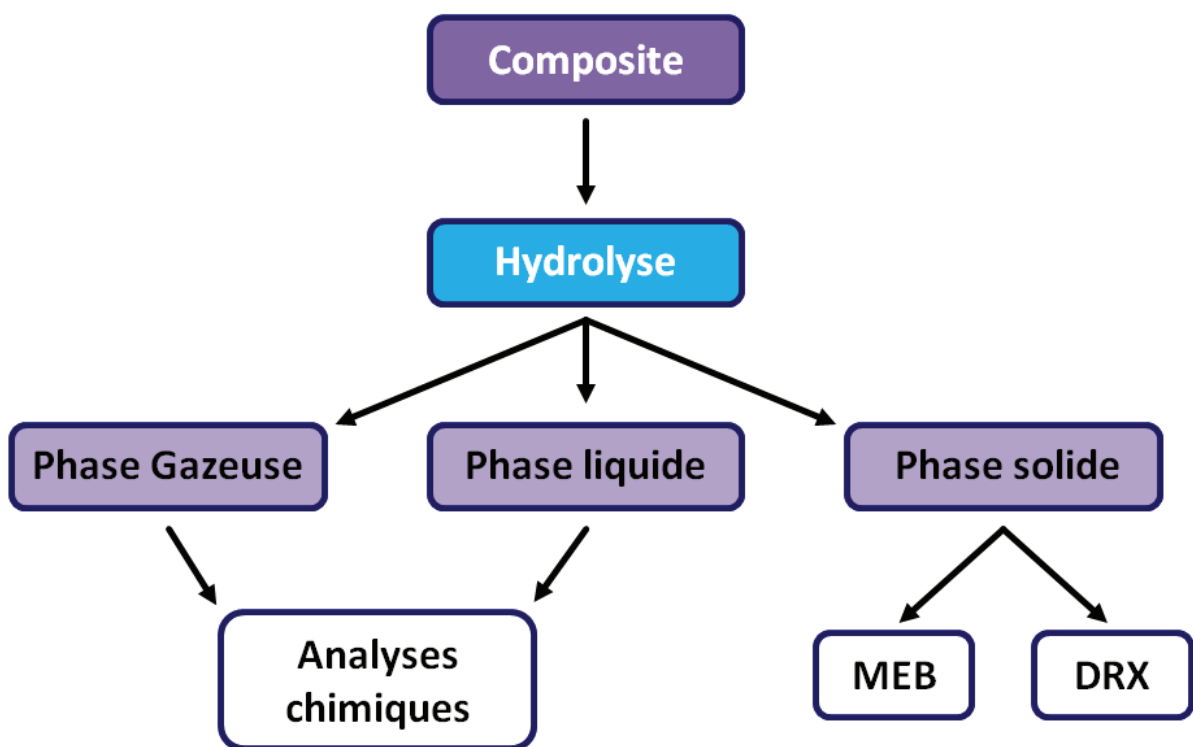
- Site EAG Instrumentation (<http://www.eag.com/mc/rbs-theory.html>)

### IV- Analyse chimique dissociée du composite

Le dispositif d'hydrolyse, représenté schématiquement dans la **Figure II.9**, repose sur le principe de la dissociation d'un composite. A l'état massif, le composite ne permet pas d'étudier individuellement les différentes phases dont il est constitué pour deux raisons. D'une part, certaines phases sont en trop faible quantité et, d'autre part, les phases sont sous

contrainte dans la matrice aluminium. La dissociation de ce composite via un montage d'hydrolyse permet d'obtenir 3 éléments distincts que l'on va pouvoir analyser séparément dans un second temps. L'échantillon (composite) que l'on souhaite étudier est introduit dans le montage d'hydrolyse. Une attaque chimique est ensuite réalisée en introduisant une solution acide dans l'enceinte. A la fin de la réaction, on obtient 3 phases:

- La phase gazeuse dont les composés chimiques sont quantifiés par exemple par chromatographie en phase gazeuse (GC, Cf. **Chapitre II.IV.2.a**)
- La phase liquide dans laquelle on va quantifier les éléments en solution par analyse chimique élémentaire (ICP, Cf. **Chapitre II.IV.3.b**)
- La phase solide, c'est-à-dire les résidus qui n'ont pas été dissous, que l'on va caractériser par différentes voies.

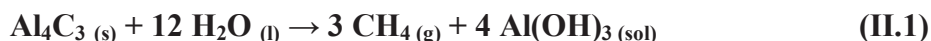


**Figure II.9 :** Principe de l'analyse dissociée d'un composite à matrice métallique et renfort céramique.

### 1- Dispositif d'hydrolyse

#### a. Description

Le principe a déjà été mis en œuvre par le passé par C.J. Simensen [Sim78] qui avait reporté des résultats quantitatifs de mesure d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  dans Al saturé en C par une hydrolyse dans la soude selon la réaction (II.1) :



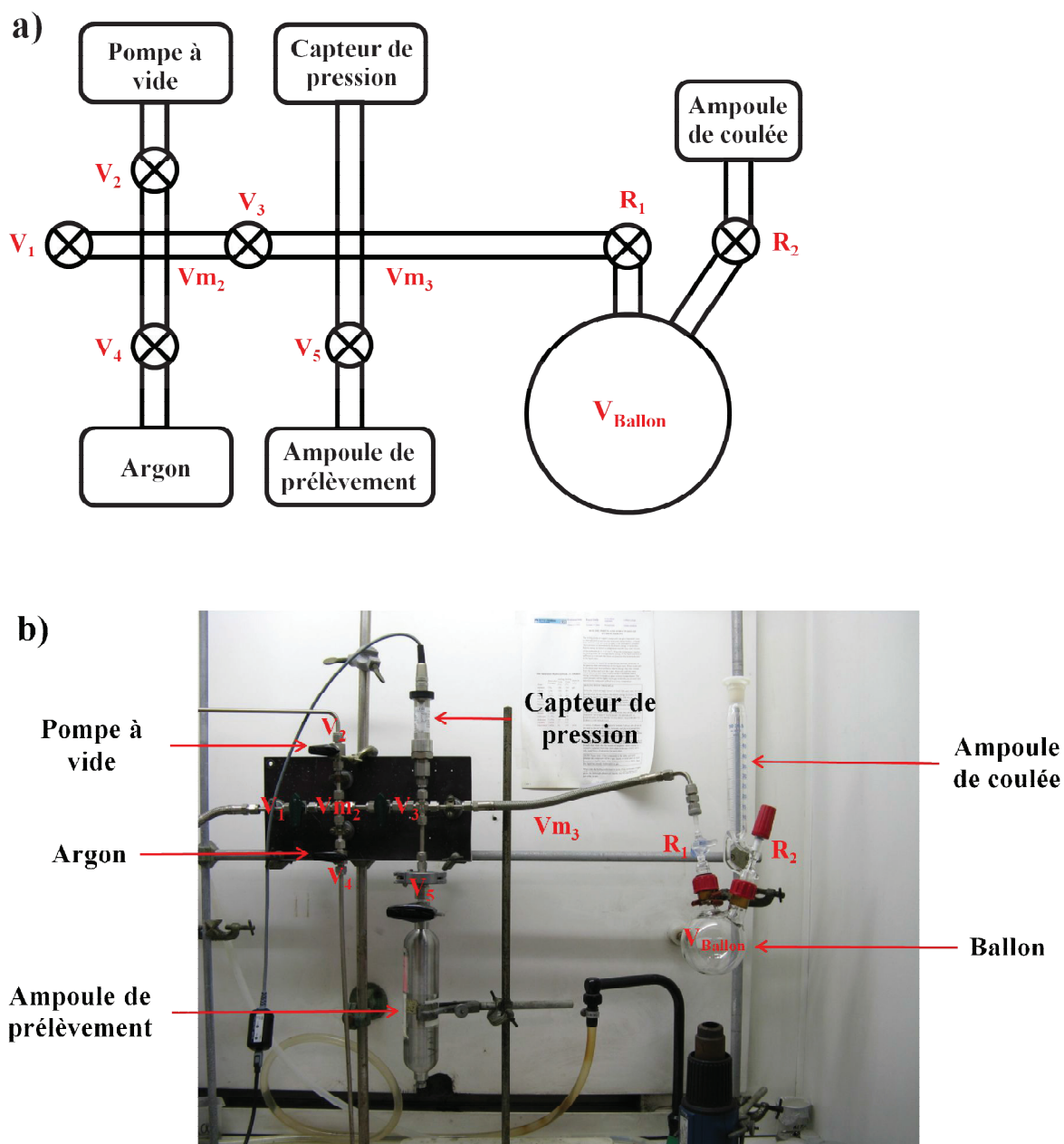
Dans notre cas, la réaction chimique est réalisée en milieu acide (HCl) afin de dissoudre la matrice métallique Al et les autres phases hydrolysables telles que  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . La réaction peut alors s'écrire :



L'hydrolyse du carbure d'aluminium s'accompagne donc d'un dégagement de méthane. L'analyse quantitative de ce gaz permet de remonter à la quantité d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  hydrolysée. D'après la réaction (II.2), une mole d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  produit trois moles de  $\text{CH}_4$ . En déterminant le nombre de moles de ce gaz, on détermine le nombre de moles de carbure d'aluminium et donc la quantité massique hydrolysée de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

Afin de réaliser ces hydrolyses, un dispositif a été spécialement développé (Cf. **Figure II.10**) et calibré (Cf. **Chapitre II.IV.1.b** ci-dessous ainsi qu'en **Annexe II.1** pour la procédure de calibration détaillée). Le montage est composé :

- d'un ballon dans lequel sont introduits les réactifs,
- d'un capteur de pression et de température,
- d'un raccord permettant de connecter une ampoule de prélèvement de gaz,
- d'un système de purge composé d'une pompe à palettes (primaire) et d'une arrivée d'argon.

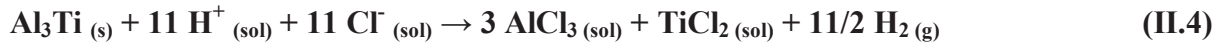


**Figure II.10 :** Dispositif d'hydrolyse : a) schéma, b) photo.

L'hydrolyse étant réalisée sur un composite à matrice Al renforcé TiC, plusieurs réactions vont intervenir. Tout d'abord, la dissolution de la matrice Al en milieu acide ( $\text{pH} = 1$ ) se fait selon la réaction (II.3) et produit trois moles de  $\text{H}_2$  pour deux moles d'Al.



Ensuite, l'hydrolyse de l' $\text{Al}_4\text{C}_3$  suivant la réaction (II.2). Et enfin, la réaction due à la présence résiduelle d'un réactif de la synthèse du composite Al-TiC, l'intermétallique  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , suivant la réaction (II.4) produisant  $\frac{11}{2}$  moles de  $\text{H}_2$  pour une mole d' $\text{Al}_3\text{Ti}$ .



On voit donc d'après ces réactions que la dissolution du composite va produire un dégagement gazeux qui sera un mélange de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{H}_2$  ainsi que des espèces en solution aqueuse ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_2$ ). Il s'agit des phases gazeuse et liquide. La dernière phase, les résidus solides non hydrolysés, est composée du renfort du composite ( $\text{TiC}$ ), de graphite ( $\text{C}$ ), second réactif de la synthèse du composite  $\text{Al-TiC}$ , et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), phase secondaire dans le composite.

#### b. Calibration des volumes

Dans l'objectif de quantifier les composés hydrolysés dans ce dispositif, il est nécessaire de connaître avec précision tous les paramètres rentrant en compte dans le calcul des masses hydrolysées de chaque composé à partir des résultats d'analyse des gaz. La première étape consiste donc en la calibration des volumes du dispositif d'hydrolyse. En effet, ce dispositif est composé d'un ballon, d'une ampoule de prélèvement ainsi que de volumes morts qui font la liaison entre les différentes parties du montage.

Dans un premier temps, le volume de l'ampoule de prélèvement a été calibré à l'hélium sur un appareil Sievert par Claudia Zlotea à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE-UMR 7182). Dans un second temps, cette ampoule de prélèvement a servi de référence pour la calibration des volumes du dispositif d'hydrolyse suivant la procédure suivante :

Le principe est simple, il s'agit, à l'état initial, d'un système avec deux volumes isolés. D'un côté l'ampoule de prélèvement avec un volume  $V_A$  et une pression  $P_A$  connus, de l'autre, le volume  $V_m$  à calibrer qui est à la pression atmosphérique. A l'état final, nous avons un volume  $V_{\text{tot}} = V_A + V_m$  à une pression d'équilibre  $P_{\text{eq}}$  et un volume calculé :

$$V_m = \frac{P_{\text{eq}} \times V_A}{P_A}$$

De plus, l'incertitude sur le volume  $V_m$  est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} = \frac{\Delta P_{\text{eq}}}{P_{\text{eq}}} + \frac{\Delta P_A}{P_A} + \frac{\Delta V_A}{V_A}$$

Tous les volumes du système d'hydrolyse ont été calibrés et leurs incertitudes de mesures estimées. Le détail des résultats et de la procédure de calibration est développé en **Annexe II.1**.

### c. Protocole d'hydrolyse

Le dispositif d'hydrolyse est mis en place (Cf. **Figure II.10**) en connectant le ballon au robinet R<sub>1</sub> et l'ampoule de prélèvement au niveau de la vanne V<sub>5</sub>. L'échantillon de composite est alors introduit dans le ballon avant de faire un balayage à l'argon du dispositif. Au cours de ce balayage, on connecte l'ampoule de coulée au ballon. Le dispositif ainsi isolé est alors purgé trois fois à l'argon et sous vide primaire ( $1.10^{-3}$  mbar).

Le ballon est ensuite mis sous vide et isolé du reste du dispositif en fermant le robinet R<sub>1</sub>. On introduit alors dans le ballon, via l'ampoule de coulée, un volume de 20 ml de HCl d'une concentration de 37 wt% afin d'amorcer la réaction d'hydrolyse. Le ballon est chauffé entre 60°C et 70°C à l'aide d'un pistolet à air chaud placé en dessous dans l'objectif d'augmenter la cinétique de réaction.

Lorsque l'échantillon est totalement dissout (constat visuel) et que le dégagement gazeux s'arrête, le chauffage du ballon est interrompu pour laisser le système revenir à un état d'équilibre thermique avant de prélever le gaz contenu dans le ballon. Le prélèvement se fait en deux temps. D'abord, le contenu du ballon est détendu dans le volume V<sub>m3</sub> préalablement mis sous un vide de l'ordre du mbar. Ensuite, le contenu de ces deux volumes est détendu dans l'ampoule de prélèvement préalablement mise sous vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar. Lorsque le système est à l'équilibre, la pression et la température finales sont relevées avant de fermer l'ampoule de prélèvement. Lorsque la pression finale est insuffisante pour l'analyse Micro GC (inférieure à 800 mbar), il est possible de diluer le contenu de l'ampoule avec de l'argon pour atteindre une pression suffisante.

Le contenu de l'ampoule est analysé par Micro GC (Micro-chromatographie en phase gazeuse, (Cf. **Chapitre II.IV.2.a**) à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA – UMR 5280) par l'équipe de Guy Raffin.

## 2- Analyse du gaz

### a. Méthode $\mu$ GC

L'ampoule de prélèvement est connectée au micro-chromatographe (Micro GC Agilent 3000 A, SRA Instruments). Il s'agit d'un appareil à une seule entrée puis divisé en quatre colonnes en parallèle (Modules A, B, C et D, Cf. **Tableau II.2**). Dans le cas présent, seuls les



modules A et B sont utilisés. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés via le logiciel SOPRANO (SRA Instruments).

**Tableau II.2 :** Caractéristiques des deux modules du Micro GC Agilent 3000 A.

	<b>Module A</b>	<b>Module B</b>
<b>Type d'injecteur</b>	Backflush	Backflush
<b>Température injecteur (°C)</b>	80	80
<b>Type colonnes</b>	Pré-colonne : PLOT-U Colonne : Molsieve	Pré-colonne : PLOT-Q Colonne : PLOT-U
<b>Dimensions colonne (longueur et épaisseur de film)</b>	Pré-colonne : 3m * 30 µm Colonne : 10m * 12 µm	Pré-colonne : 1m * 10 µm Colonne : 8m * 30 µm
<b>Température colonne (°C)</b>	80	80
<b>Gaz vecteur</b>	Argon	Hélium
<b>Pression gaz vecteur (psi)</b>	28	25
<b>Durée d'analyse (secondes)</b>	200	200
<b>Type détecteur</b>	Catharométrique (TCD)	Catharométrique (TCD)
<b>Gaz détectés</b>	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>

Pour la connexion au µGC, le volume entre l'ampoule de prélèvement et les modules est mis sous vide primaire (de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar) avant la détente du volume de l'ampoule. Le gaz est ensuite séparé entre les deux modules A et B. Le module A permet la détection du H<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> provenant de la réaction d'hydrolyse du composite avec le HCl. Ce module permet aussi de détecter O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> résiduels dans l'ampoule de prélèvement. Le module B permet la détection du CO<sub>2</sub>, autre gaz résiduel. Le seuil de détection du CH<sub>4</sub> est de 15 ppm (vol.) et le seuil de quantification est de 45 ppm (vol.). Pour le H<sub>2</sub>, le seuil de détection est de 15 ppm (vol.) et celui de quantification de 50 ppm (vol.).

Pour quantifier un gaz, l'appareil réalise une série de trois mesures, à chaque mesure une nouvelle quantité du gaz est injectée dans les modules. La moyenne de ces mesures est ensuite comparée à des valeurs étalons.

L'étalonnage CH<sub>4</sub> se fait en utilisant trois bouteilles étalons. La première bouteille est un étalon dilué à 1000 ppm (vol.), la seconde bouteille est un étalon concentré à 15 vol.%. Ces bouteilles contiennent du H<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub>, elles permettent de réaliser un étalonnage à deux points en forçant le passage par le zéro. Le troisième étalon est une bouteille étalon d'air synthétique contenant 20,5 vol% d'O<sub>2</sub> et 79,5 vol% de N<sub>2</sub>. L'étalonnage se fait donc en un point avec un passage par le zéro. Il est à noter que les étalons sont utilisés après l'analyse de l'ampoule de prélèvement afin de réaliser l'étalonnage à une pression la plus proche possible de celle de l'analyse.

#### b. Calcul d'erreur

L'erreur sur le résultat final est la somme des erreurs sur les différentes mesures effectuées lors du processus d'hydrolyse d'un échantillon. D'une part, il y a les erreurs provenant du processus d'hydrolyse en lui-même. La première erreur vient de la pesée de la masse de l'échantillon ( $m_{ech.}$ ), c'est l'erreur relative de la balance utilisée. Il y a ensuite l'erreur sur la mesure des volumes ( $V_{tot.}$ ) du dispositif lors de sa calibration, elle découle des erreurs de mesure de pression et de température avec le capteur Keller. La dernière erreur vient de la mesure de pression ( $P_{mes.}$ ) et de température ( $T_{mes.}$ ) lors du prélèvement du gaz pour analyse. D'autre part, il y a les erreurs provenant de la mesure en  $\mu GC$  (%Al<sub>4</sub>C<sub>3mes.</sub>). D'abord l'erreur sur la mesure de pression lors de la détente du volume de l'ampoule de prélèvement sur l'appareil. Ensuite, l'erreur sur la mesure de la surface sous le pic lors de l'analyse, il s'agit de l'erreur relative de l'appareil (0,5 %). Enfin, l'erreur fournie pour les bouteilles de gaz étalons utilisés pour la calibration de l'appareil (2,0 %).

L'erreur relative sur la masse de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> dans les échantillons est par conséquent la suivante :

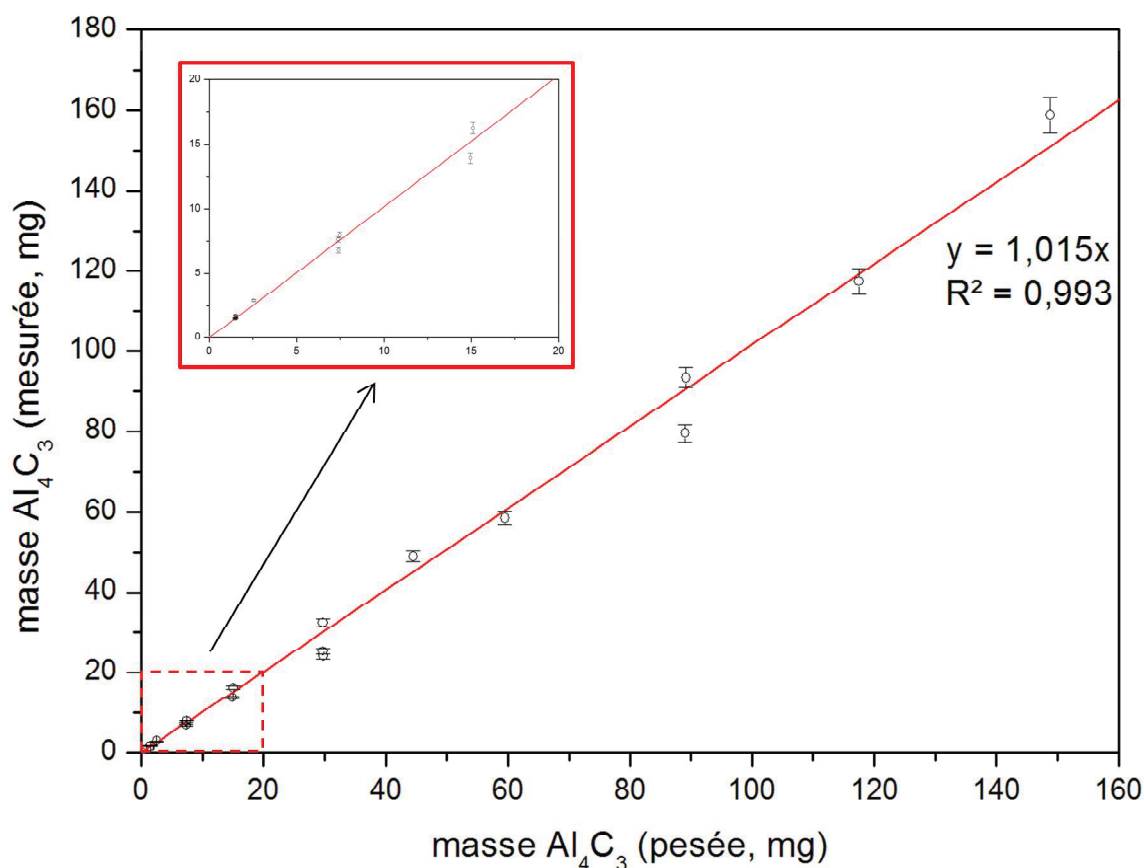
$$\frac{\Delta m_{Al_4C_3}}{m_{Al_4C_3}} = \frac{\Delta m_{ech.}}{m_{ech.}} + \frac{\Delta V_{tot.}}{V_{tot.}} + \frac{\Delta P_{mes.}}{P_{mes.}} + \frac{\Delta T_{mes.}}{T_{mes.}} + \frac{\Delta \%Al_4C_3_{mes.}}{\%Al_4C_3_{mes.}} \quad (II.5)$$

Le détail des calculs est développé en **Annexe II.1**.

## c. Courbe d'étalonnage

La seconde étape de validation du dispositif d'hydrolyse (après l'étape de calibration) consiste à faire une étude sur des échantillons Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> à teneur variable en Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Les échantillons sont des compacts de poudres d'une masse totale  $m = 150$  mg. Ils ont été obtenus en mélangeant de la poudre d'Al et de la poudre d'Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (Cf. **Tableau II.1** Eléments utilisés pour les synthèses). Une attention particulière a été portée à la poudre d'Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, étant donné qu'elle est très sensible à l'air humide, le conditionnement se fait sous Argon. Ces poudres ont, dans un premier temps, été mélangées dans une jarre en acier à l'aide d'un agitateur. Dans un second temps, le mélange a été compacté dans une pastilleuse en carbure de tungstène. Il s'agit d'une compression uni axiale sous une pression allant de 260 à 780 MPa selon la teneur en Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Après l'hydrolyse des échantillons, les gaz ont été analysés en micro-chromatographie. Les résultats sont reportés sur le graphique en **Figure II.11**.



**Figure II.11 :** Courbe d'étalonnage réalisée à partir de mesures de la teneur en Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> d'échantillons Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Ce graphique représente la masse d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculée (à partir de la teneur en  $\text{CH}_4$  de l'ampoule de prélèvement) en fonction de la masse d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  présente dans l'échantillon étalon (pesée initiale). Les mesures ont été réalisées pour des pressions dans l'ampoule de prélèvement comprises entre 0,9 bar et 1,0 bar. Chaque mesure est accompagnée d'une barre d'erreur dont la valeur est calculée pour chaque résultat d'hydrolyse à partir de l'équation **II.5** (Cf. p.88). On prend en compte dans ce calcul l'erreur relative de l'appareil  $\mu\text{GC}$  (0,5 %), l'erreur fournie sur les bouteilles de gaz étalons utilisés pour la calibration de l'appareil (2,0 %) ainsi que les erreurs résultant de la pesée et des mesures de pression et de température faites sur le dispositif d'hydrolyse. Ces résultats nous ont permis de tracer une droite d'étalonnage du dispositif d'hydrolyse.

Le choix de passer par un système d'étalonnage plutôt que par une mesure directe du taux d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  dans le composite Al-TiC se justifie par la volonté de s'assurer de la stabilité du dispositif au cours du temps. L'analyse régulière de nouveaux échantillons étalons permet de le vérifier. De plus, ce travail conforte les résultats obtenus, d'après la régression linéaire réalisée à partir des résultats, on obtient un coefficient directeur dont la valeur est quasiment de 1. La qualité de cette régression linéaire est mesurée par le coefficient de détermination  $R^2$  (pouvant varier de 0 à 1). Ce coefficient montre que ce modèle prédictif est fort.

### 3- Caractérisation des résidus solides

#### a. Analyse morphologique des particules en microscopie électronique

Les poudres à étudier sont mises en suspension dans de l'acétone à l'aide d'un bain ultrason. Pour l'analyse en MEB, une goutte de suspension est déposée sur un support provenant d'un wafer de silicium. Après évaporation de l'acétone, le support est fixé à l'aide de scotch carbone à un plot porte-objet. Les images ont été réalisées à une tension de travail de 15 kV, en électrons secondaires. La distance de travail a été fixée à 5,0 mm avec un grossissement de  $\times 10^5$ .

Dans le cas de l'analyse en MET, la procédure est similaire, les poudres sont mises en suspension dans de l'acétone puis déposées sur une grille.

Pour obtenir une distribution en taille des particules, le comptage a été réalisé sur des images obtenues en MEB et en MET avec le logiciel OLYMPUS Stream Motion, en utilisant la mesure d'un diamètre minimal et maximal pour chaque particule (Feret minimum et Feret maximum).

### b. Analyse chimique élémentaire (ICP)

La spectrométrie par torche plasma (ICP : *Inductively Coupled Plasma*) est une méthode d'analyse chimique qui permet de réaliser une mesure quantitative de la plupart des éléments de façon simultanée.

Cette analyse a été mise en œuvre sur le renfort TiC après son extraction sélective de la matrice. Les particules de TiC sont dissoutes au préalable dans une solution aqueuse à base de HF et HNO<sub>3</sub>. La solution est ionisée en étant injectée dans un plasma d'argon sous forme d'aérosol. Les différents éléments sont alors détectés et quantifiés soit par un spectromètre de masse (ICP-MS : *Mass Spectrometry*), soit par un spectromètre à émission optique (ICP-OES : *Optical Emission Spectrometry*). Cette dernière a été utilisée pour l'analyse des échantillons au cours de la thèse.

Le spectromètre à émission optique consiste à mesurer l'intensité lumineuse émise suite à l'ionisation des éléments pour la longueur d'onde caractéristique de l'élément ionisé. L'intensité mesurée permet de déduire la concentration élémentaire en la comparant à une base de données étalon.

Les analyses élémentaires sur la phase solide extraite du dispositif d'hydrolyse ont été réalisées par le laboratoire SGS Multilab à Rouen.

### c. Affinement Rietveld

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Les paramètres à affiner dépendent des grandeurs que l'on cherche à déterminer : les paramètres de maille, les taux d'occupations des sites cristallins, la microstructure des phases avec la taille des cristallites, les effets de texture et enfin, la proportion des différentes phases composant un échantillon avec les facteurs d'intensité relatifs.

Les affinements Rietveld ont été réalisés avec le logiciel FullProf.

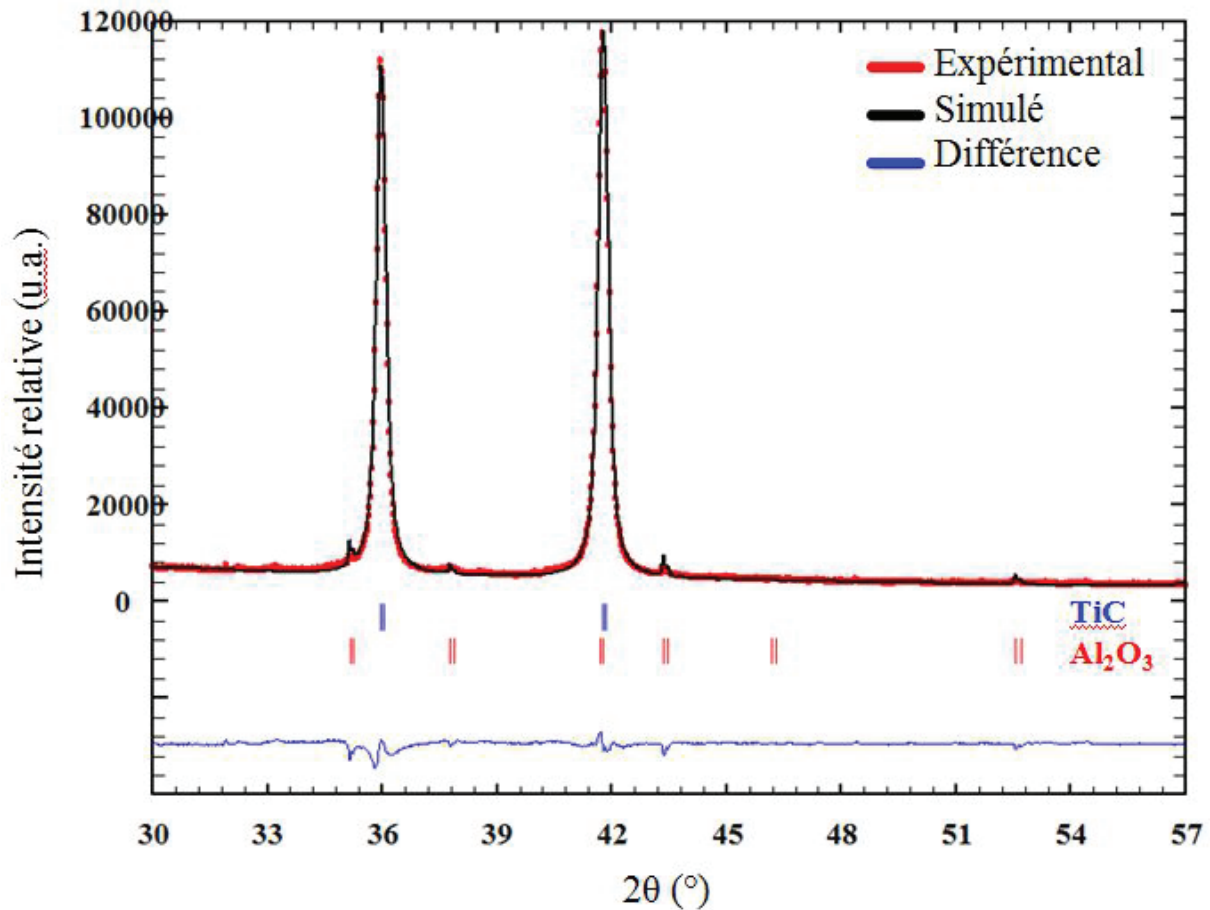
### Description de la méthode :

La base de cette méthode est la théorie de la diffraction sur un cristal. Si l'on connaît la structure du cristal, la nature et la position des atomes au sein de la maille, les facteurs de diffusion atomique et les coefficients d'absorption; on est alors capable de déterminer la position des pics de diffraction ainsi que leur intensité intégrée à un facteur d'échelle près (ce facteur dépendant de la puissance de la source de rayonnement, du rendement du détecteur, du volume de l'échantillon...).

Pour simuler la forme de chaque pic, on peut recourir à différentes fonctions mathématiques, telles que la Gaussienne, la Lorentzienne ou une fonction combinée pseudo-Voigt (PV). Dans notre étude, l'affinement Rietveld a été réalisé en utilisant la fonction pseudo Voigt qui est la somme d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne de même largeur à mi hauteur :

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\eta : \text{facteur de proportion}).$$

L'utilisation d'un algorithme d'ajustement de paramètres vise à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale ; on parle d'algorithme de minimisation de l'erreur. La **Figure II.12** représente (en rouge) le diffractogramme obtenu sur du TiC extrait d'un composite Al-TiC, le diffractogramme simulé (en noir) par affinement Rietveld et la courbe bleue qui représente la différence entre les deux.



**Figure II.12 :** Exemple d’affinement sur le renfort TiC extrait d’un PRMMC traité thermiquement à 1000°C pendant 64 min.

Avant d’entamer l’affinement des diffractogrammes, la première étape consiste à déterminer la fonction instrumentale du diffractomètre utilisé. Pour cela, une acquisition a été réalisée sur un standard LaB<sub>6</sub> pour la calibration de l’appareil. Un affinement Rietveld du diffractogramme obtenu permet de déterminer les paramètres de pics dû à la structure du faisceau de rayons X et donc la largeur de pics due à la fonction instrumentale. Un fichier IRF (.irf) est ensuite créé pour être utilisé dans les fichiers d’affinement des échantillons.

La qualité d’un affinement est d’abord évaluée par l’ajustement du diffractogramme calculé sur le diffractogramme expérimental. Elle sera aussi qualifiée à l’aide de facteurs donnés par le logiciel d’affinement. Dans cette étude nous avons utilisé le logiciel FullProf, les facteurs de fiabilité qui vont nous permettre de mesurer la concordance entre la mesure et le modèle calculé sont les suivants:

- Le facteur  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$$

Avec:

- $R_{wp}$ ( <i>weighted reliability factor</i> )	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{cal}})^2}{\sum_i w_i \cdot I_i^{\text{exp}2}}}$
où $w_i$ est le poids attribué au point $i$ , qui vaut $1/I_i^{\text{exp}}$ .	
- $R_{\text{exp}}$ ( <i>Expected weighted profil factor</i> )	$R_{\text{exp}} = 100 \left[ \frac{n - p}{\sum_i^n w_i \cdot y_i^2} \right]$
- $R_p$ ( <i>Profile factor</i> )	$R_p = 100 \frac{\sum_i^n  y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) }{\sum_i^n y_i(\text{obs})}$
- Le Bragg $R$ -factor	$R_B = 100 \frac{\sum_h  I_{\text{obs},h} - I_{\text{calc},h} }{\sum_h  I_{\text{obs},h} }$

Concernant la qualité de l'affinement, lorsque le travail porte sur la comparaison de deux modèles structuraux, le choix se portera sur le modèle ayant les coefficients les plus faibles. Dans un cas plus général, lorsque l'on n'a pas de modèle de comparaison, la qualité de l'affinement est évidemment plus difficile à chiffrer. Néanmoins, la qualité sera jugée acceptable pour des facteurs dont la valeur est inférieure ou égale à 10 %. La valeur du facteur  $\chi^2$  devra être la plus basse possible.

Dans cette étude, nous utilisons particulièrement plusieurs paramètres « extraits » de l'affinement Rietveld :

- le paramètre de maille. Pour l'ensemble des affinements obtenus, l'erreur maximale obtenue sur le paramètre de maille est estimée à  $\Delta a = \pm 0,002 \text{ pm}$ . Cette valeur est calculée par le logiciel FullProf, utilisé pour réaliser les affinements.
- les taux d'occupation des sites cristallins. Pour l'ensemble des affinements obtenus, l'erreur maximale obtenue sur le taux d'occupation des sites cristallins est estimée à  $\Delta Y_x = \pm 0,0002$ . Ceci entraîne une erreur sur l'estimation de la composition en éléments des phases à partir de l'affinement rietveld de  $\Delta x/x = \pm 0,3 \%$ . Dans la suite du manuscrit, plus précisément dans les tableaux récapitulatifs du chapitre III, les valeurs des taux d'occupation seront suivies de la valeur de l'incertitude sur le dernier digit indiquée entre parenthèses. Pour exemple,  $T_{\text{occ}} = 0,0204 \pm 0,0002$  sera noté 0,0204(2).



## Chapitre II : Méthodes expérimentales

- la proportion des phases. Pour l'ensemble des affinements obtenus, l'erreur maximale obtenue sur la proportion des phases est estimée à  $\Delta Q_{ty} = \pm 2 \%$ .
- la taille des cristallites du renfort TiC. Cette valeur est donnée, par le logiciel FullProf, au dixième d'Angström, incertitude que l'on va arrondir au nanomètre dans le manuscrit.

La procédure de mise en œuvre pour l'affinement Rietveld réalisé sur les diffractogrammes au cours de cette thèse est développée en **Annexe II.2**.

### Source:

- « Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method », G.Will, (2005), Springer
- Manuel FullProf ([http://www.ill.eu/other\\_sites/fullprof/](http://www.ill.eu/other_sites/fullprof/))



## **Chapitre III : Résultats**

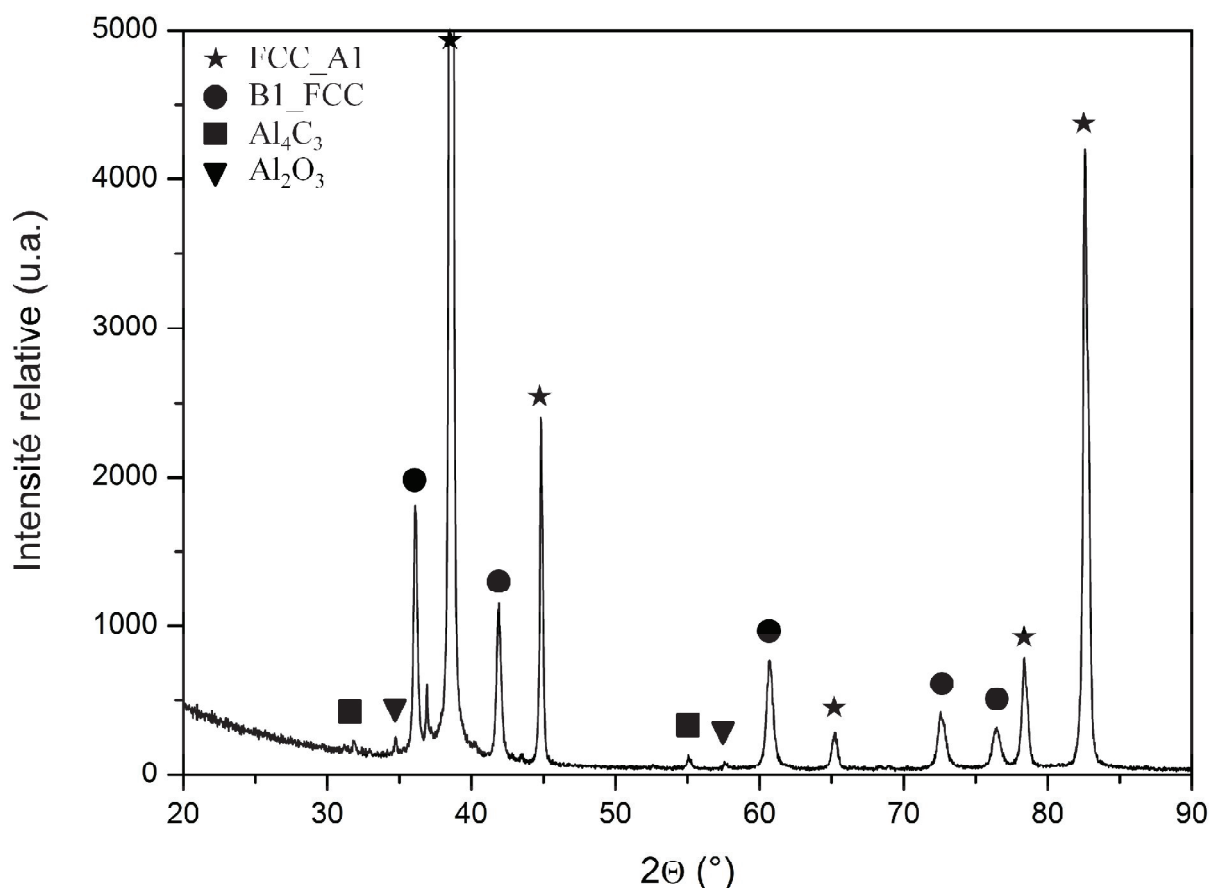


### I- Système Al-Ti-C

Les premiers composites Al-TiC ont été élaborés au sein du CEA-Saclay en 2006. Au vu des premières caractérisations mécaniques et notamment du compromis de résistance et ténacité, ce matériau et la voie de synthèse à partir des précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C sont apparus comme particulièrement intéressants [Sam15]. C'est ce qui a motivé le montage et le dépôt du projet ANR NANOTICAL. Nous avons débuté l'étude sur les composites Al-TiC en reprenant les éprouvettes de traction testées lors de la campagne d'élaboration de 2006 sur lesquelles nous avons appliqué une méthodologie d'analyse complète : les propriétés mécaniques ont été obtenues en 2006 par EADS-IW (actuel Airbus Group Innovations), la caractérisation microstructurale ci-dessous résulte quant à elle du présent travail de thèse.

Les composites Al-TiC ont été synthétisés par une voie de Synthèse Réactive Globale (Cf. **Chapitre II.II.3**) sur la base d'un mélange de poudres d' $\text{Al}_3\text{Ti}$  et de graphite (Cf. **Tableau II.1** pour les spécificités des précurseurs utilisés). Deux taux de renfort ont été élaborés. D'une part, un taux de renfort de 42,5 wt.%, soit 28,7 vol.% et, d'autre part, un taux de renfort de 33,9 wt.%, soit 21,9 vol.%. Pour ce dernier, le ratio C sur Ti est identique, la composition est décalée par l'ajout d'une poudre d'aluminium en vue de diluer le mélange initial. Dans les deux cas, les poudres ont été broyées puis compactées avant de subir un traitement thermique de quelques minutes à 1000°C puis d'être extrudées à 500°C. Les étapes de ce procédé sont développées dans la partie expérimentale (Cf. **Chapitre II.I**). Cette synthèse a permis d'obtenir un composite à matrice Al renforcé par des particules de renfort TiC.

Dans la suite de ce chapitre, on utilisera les notations Al-34wt.%TiC et Al-42wt.%TiC pour faire référence aux deux compositions.



**Figure III.1 :** Diffractogramme du composite Al-34.wt%TiC réalisé sur une section de l'éprouvette de traction T2.

La **Figure III.1** présente le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X sur le composite Al-34wt.%TiC. Une identification des phases a permis de confirmer la présence de la solution solide d'aluminium (FCC\_Al) ainsi que de la phase B1\_FCC, respectivement matrice et renfort dans le composite Al-TiC. On note aussi la présence de phases secondaires comme Al<sub>3</sub>Ti (le précurseur), Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le second précurseur, le carbone, n'apparaît pas sur le diffractogramme, ce qui peut être soit le signe de sa disparition totale soit que sa teneur ne permet pas de le révéler en DRX (typiquement inférieure à 1% en masse).

#### 1- Propriétés mécaniques

Pour étudier les propriétés mécaniques des composites Al-TiC (34 wt.% et 42 wt.%) des essais de traction ont été réalisés par EADS-IW. Pour cela, des éprouvettes de traction ont été usinées à partir d'un barreau extrudé et testées avec une vitesse de traction de 2 mm/min. Les éprouvettes sont de forme cylindrique, avec un diamètre de 3 mm et une longueur de 19 mm. La mesure de l'allongement a été effectuée grâce à un extensomètre. Ces essais mécaniques

ont permis de déterminer les valeurs du Module de Young, la limite d'écoulement conventionnelle ( $\sigma_{p0.2\%}$ ), la limite à la rupture (UTS) ainsi que l'allongement maximal du composite ( $A_{\max}$ ). L'énergie à la rupture ( $K^*$ ) est quant à elle estimée à partir de l'aire sous la courbe de traction selon l'équation **III.1** :

$$K^* = ((\sigma_{p0.2\%} + \text{UTS}) * A_{\max})/2 \quad \text{III.1}$$

Avec UTS = Ultimate Tensile Strength =  $\sigma_R$  = contrainte maximale à la rupture.

Les essais de traction ont été réalisés pour les deux teneurs en renfort (34 wt.% et 42 wt.%). Les propriétés mécaniques ainsi que la microstructure du composite (Cf. **Chapitre III.I.1** et **III.I.2**) ont été étudiées sur le composite Al-34wt.%TiC. Les résultats des essais de traction sur Al-42wt.%TiC seront uniquement utilisés à titre comparatif.

La répétabilité des essais a été vérifiée en réalisant des essais de traction sur 3 éprouvettes usinées à partir du même barreau. Les résultats de ces essais de tractions sont résumés dans le **Tableau III.1**.

Dans ce projet NanoTiCAI, le partenaire Airbus Groupe Innovation a défini les objectifs recherchés en termes de cahier des charges. Les valeurs définies, en traction, sont reportées dans le **Tableau III.1**. Le composite élaboré est envisagé pour réaliser des pièces de type supports ou bielles.

**Tableau III.1** : Propriétés mécaniques des composites Al-TiC.

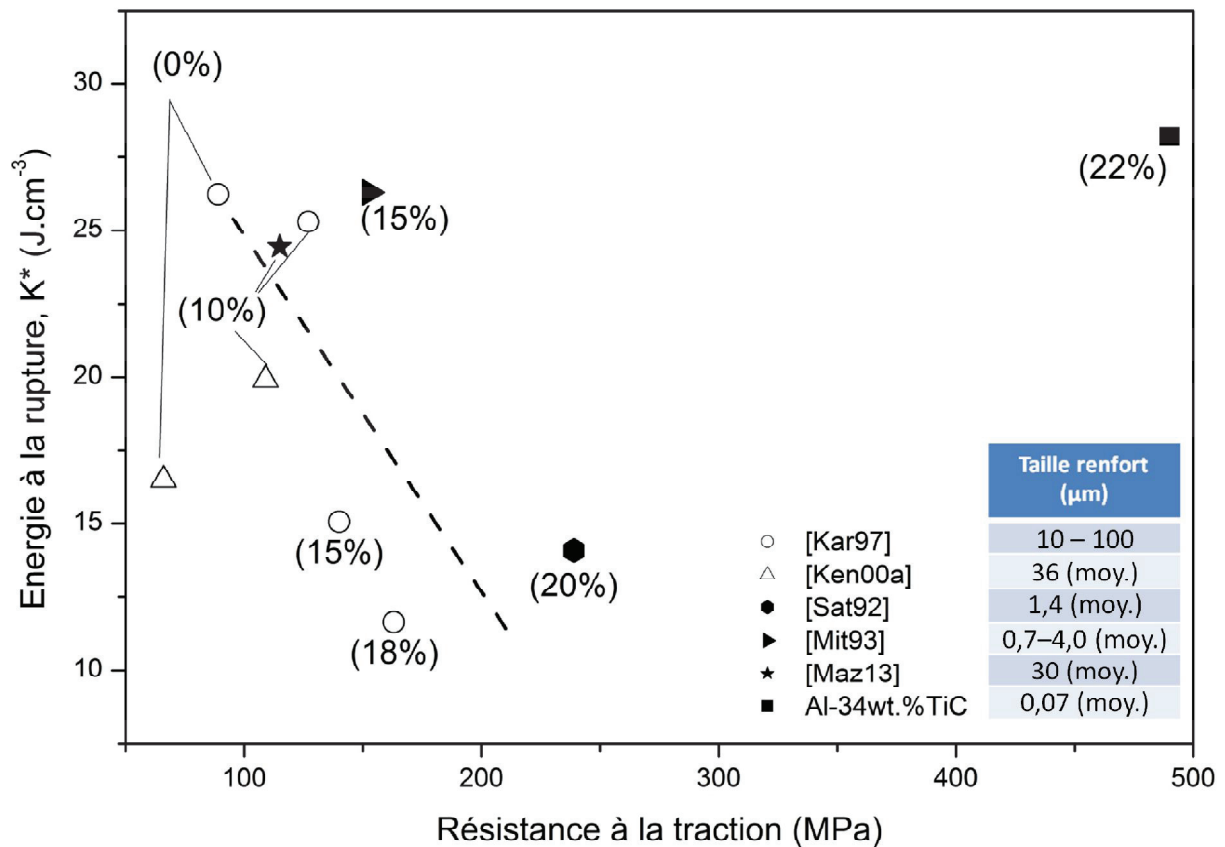
	Module Young (GPa)	Limite d'élasticité $\sigma_{p0.2\%}$ (GPa)	Limite à la rupture, $\sigma_R$ (GPa)	Allongement (%)	Energie à la rupture $K^*$ (J/cm <sup>3</sup> )
<b>Cahier des charges</b>	> 115	> 600	> 700	> 5,0	-
T1-34wt.%	106	442	481	5,8	26,8
T2-34wt.%	106	456	498	5,9	28,1
T3-34wt.%	106	455	493	6,4	30,3
<b>Moyenne</b>	<b>106</b>	<b>451</b>	<b>491</b>	<b>6,0</b>	<b>28,4</b>
Ecart type	0	7,8	8,7	0,3	1,8
Erreur (%)	0	1,7	1,8	5,3	6,3
T1-42wt.%	110	628	628	4,2	26,4
T2-42wt.%	113	664	677	4,2	28,2
<b>Moyenne</b>	<b>111,5</b>	<b>646</b>	<b>654</b>	<b>4,2</b>	<b>27,3</b>

Le composite Al-34wt.%TiC présente un module de Young d'une valeur de 106 GPa et un allongement maximal de 6% en moyenne. A titre de comparaison, un composite Al-TiC avec un taux de renfort de 34wt.%, élaboré par une voie de métallurgie des poudres classique par Satyaprasad et al. [Sat92], présente un module de Young de 105 GPa et un allongement de 6,84 %. Néanmoins, si l'on s'intéresse également aux propriétés de résistance de ce composite Al-34wt.%TiC (22 vol.%) obtenu par une voie de synthèse réactive globale, on observe que la limite d'écoulement ( $\sigma_{p0,2\%} = 451$  MPa) est 2,6 fois plus importante par rapport à ce qui a été observée dans la littérature pour des PRMMC Al-TiC similaires ( $\sigma_{p0,2\%} = 173$  MPa pour un taux de renfort de 34 wt.% [Sat92]). De même, la valeur de la limite à la rupture ( $\sigma_R = 491$  MPa) est deux fois plus importante ( $\sigma_R = 239$  MPa pour un taux de renfort de 34 wt.% [Sat92]).

En comparaison, les essais de traction réalisés sur le composite Al-42wt.%TiC montrent une augmentation de la valeur moyenne de limite d'écoulement ( $\sigma_{p0,2\%} = 646$  MPa contre 451 MPa) ainsi que de la limite à la rupture ( $\sigma_R = 654$  MPa contre 491 MPa). L'augmentation de ces valeurs se fait au détriment d'une diminution significative, mais qui reste faible, de l'allongement, dont la valeur baisse à 4,2 % (contre 6 % pour le composite Al-34wt.%TiC).

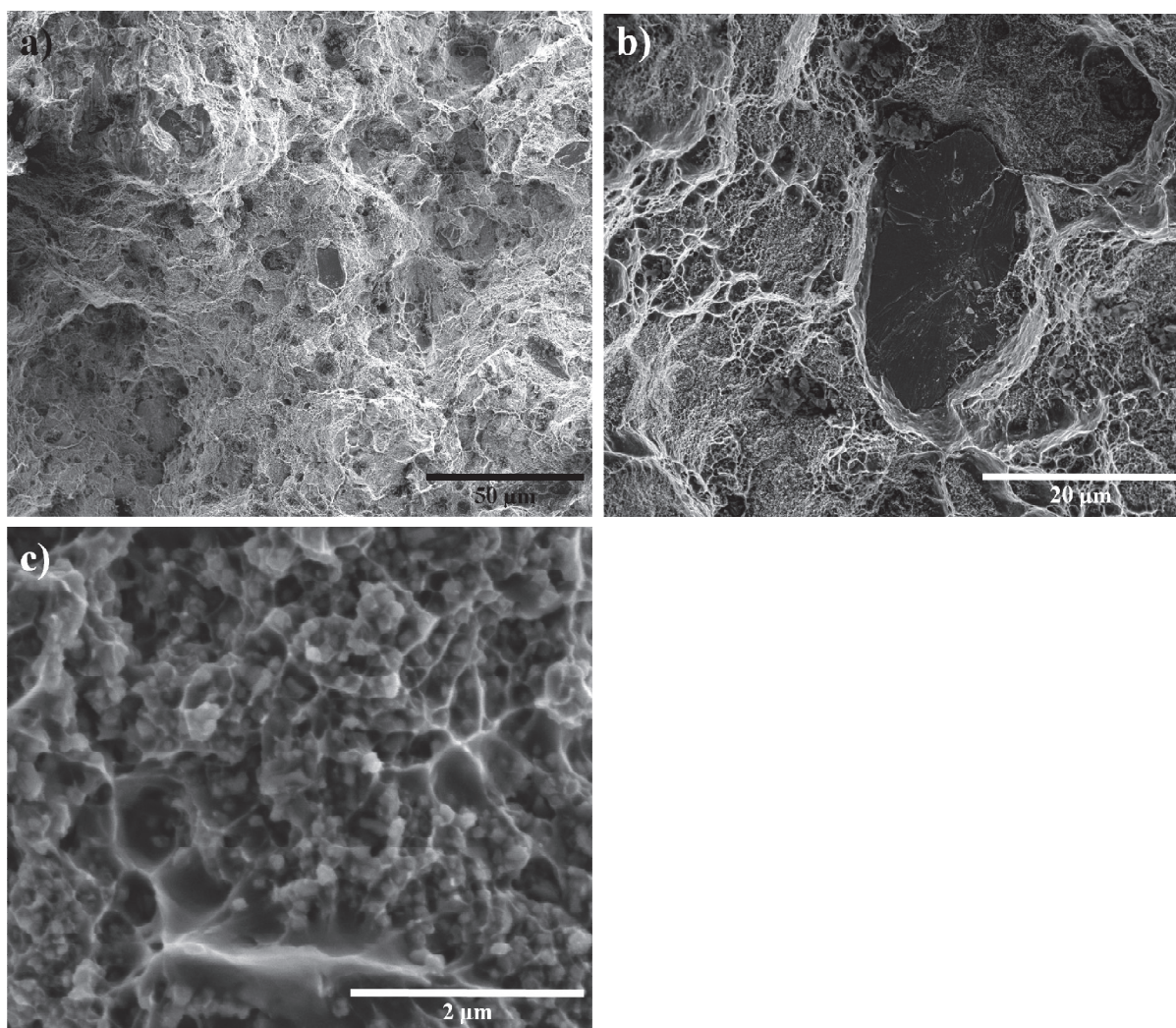
La **Figure III.2** représente l'évolution de la limite à la rupture ainsi que de l'énergie à la rupture ( $K^*$ ) en fonction de la teneur en renfort (pour des PRMMC Al-TiC). Le tableau en légende donne la taille moyenne des particules de renfort pour les différents composites. La droite en pointillé donne la tendance générale de l'évolution de ces propriétés mécaniques. L'augmentation du taux de renfort est accompagnée d'une augmentation de la résistance à la traction mais aussi d'une baisse de l'énergie à la rupture qui correspond à une évolution du comportement vers plus de fragilité. Dans le cas du composite Al-34wt.%TiC élaboré par synthèse réactive au CEA-Saclay, cette énergie à la rupture ( $K^*$ ) est de  $28,4 \text{ J/cm}^3$ . Cette valeur est deux fois plus importante que celle observée dans la littérature pour un taux de renfort similaire ( $14,1 \text{ J/cm}^3$  pour un taux de renfort de 31 wt.% - 20 vol.% - [Sat92]) et surtout très proche des résultats obtenus pour de l'aluminium pur ( $31,0 \text{ J/cm}^3$  [Ken00b]). Nous avons donc un composite qui présente un compromis inédit entre ces deux propriétés mécaniques et ce, malgré un fort taux de renfort (34 wt.%). Il est à noter que la taille moyenne des particules de renfort de ce composite est de l'ordre de 70 nm. Dans le cas des composites issus des données de la littérature, cette taille moyenne est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .





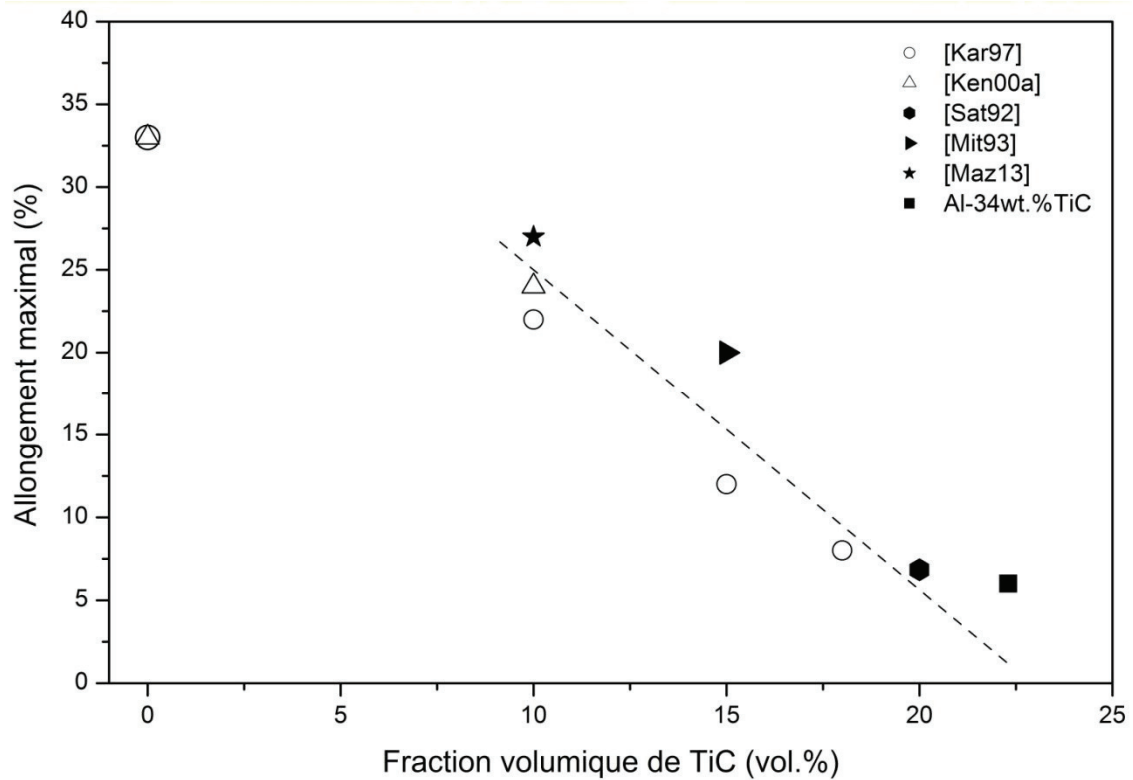
**Figure III.2 :** Valeur de la résistance à la traction et de l'énergie à la rupture pour des PRMMC à matrice Al et renfort TiC (le taux de renfort en fraction volumique est indiqué entre parenthèses).

Le faciès de rupture d'une éprouvette de traction a été observé au MEB et est présenté sur la **Figure III.3**. La première image, **Figure III.3.a**, présente une vue générale de ce faciès de rupture. Cette image révèle la présence de cupules contenant des particules de renfort TiC, ce qui est caractéristique d'une rupture de type ductile du composite. Ce type de rupture a déjà été observé sur des composites Al-TiC avec un taux de renfort plus faible, de l'ordre de 5 à 15 % [Ton98]. Quelques cristaux du précurseur  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ont été observés sur cette micrographie comme le montre la **Figure III.3.b**. L'aspect des cristaux laisse à supposer que la rupture s'est faite dans le plan de clivage de ces derniers. Ces observations et caractérisations EDX des phases présentes sont en accord avec les résultats obtenus en DRX quant à la présence de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (Cf. **Figure III.1**). Le faciès est par ailleurs cohérent avec les propriétés mécaniques qui révèlent, via la déformation à la rupture, une capacité à supporter de l'endommagement.



**Figure III.3 :** Faciès de rupture de l'éprouvette de traction (T3) du composite Al-34wt.%TiC observé au MEB : **a)** vue générale (grossissement x400), **b)** vue détaillée d'un cristal de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (x2500), **c)** vue détaillée des cavités contenant les particules de renfort (x30000).

D'après les résultats obtenus suite aux essais de traction sur les composite Al-34wt.%TiC, il apparaît clairement que ce dernier présente des propriétés mécaniques inédites pour un PRMMC avec un taux de renfort supérieur à 20wt.%. Il se distingue notamment par un allongement maximal de l'ordre de 6 % (Cf. **Figure III.4**). Les premières observations faites sur le faciès de rupture apportent un premier élément de réponse pouvant expliquer de telles propriétés. Aux vues de ces premières observations, il est donc nécessaire de s'intéresser plus en détail à la microstructure du PRMMC, qui pourrait expliquer de telles propriétés.

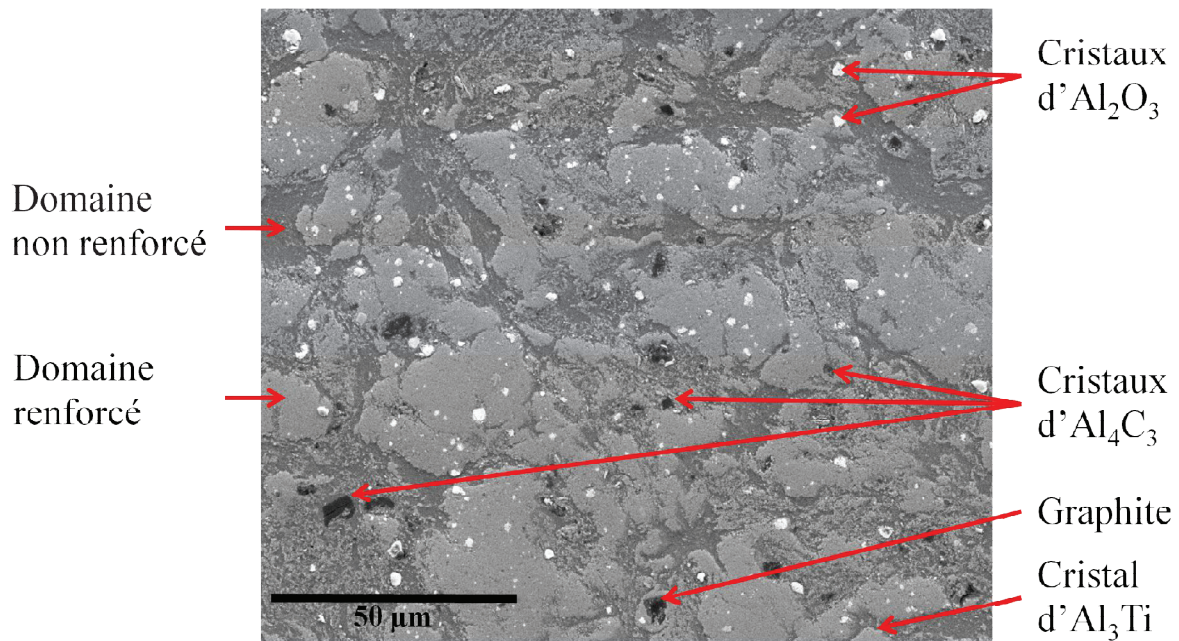


**Figure III.4 :** Taux d'allongement maximal en fonction de la fraction volumique de TiC pour Al-34wt.%TiC et d'après la littérature.

## 2- Microstructure

Un échantillon de l'éprouvette de traction T1 Al-34wt.%TiC a été préparé pour une observation au MEB. La **Figure III.5** est une vue générale représentative de la microstructure du composite Al-34wt.%TiC. La première information qui ressort de cette image est l'existence d'une microstructure duale avec deux domaines qui se distinguent par leur teneur en renfort. Le premier domaine, d'une teinte gris clair, correspond à des zones de composite à très fort taux de renfort dans la matrice. Il s'agit du domaine renforcé. Ces zones sont englobées dans un second domaine, d'une teinte gris foncé, qui correspond au domaine non renforcé constitué d'Al pur ne contenant que très peu de renfort.





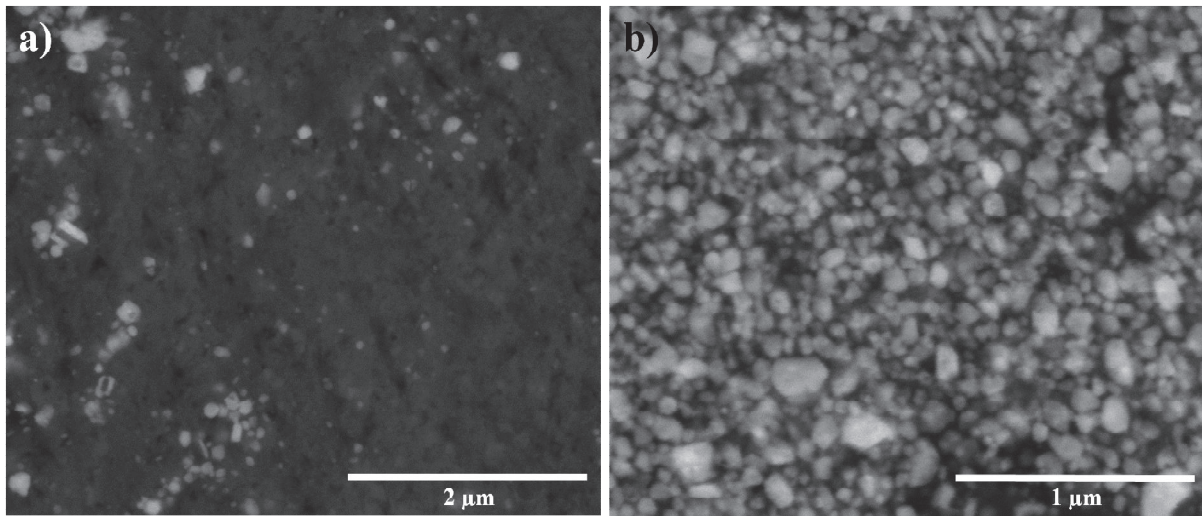
**Figure III.5 :** Vue générale de la microstructure du composite Al-34wt.%TiC (MEB, x1000).

Les observations au MEB ont permis de confirmer la présence des phases secondaires du composite, phases également mises en évidence en DRX. Tout d'abord les précurseurs utilisés lors de la synthèse. Des cristaux d' $\text{Al}_3\text{Ti}$  ont été observés en nombre limité. Ces observations ont aussi permis de mettre en évidence la présence de graphite, avec une teneur de l'ordre de 1 vol.% (obtenue par analyse d'image). Ensuite, on retrouve les phases secondaires formées lors de la synthèse du composite. Des cristaux facettés d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dont la taille moyenne est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . La teneur en alumine du composite est relativement faible ( $\approx 2,3$  vol.%) et les cristaux sont répartis de façon homogène dans le composite. La seconde phase formée est le carbure d'aluminium ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ), des cristaux de quelques  $\mu\text{m}$  avec une abondance qui n'excède pas 1 vol.% en analyse d'image.

L'analyse d'image a aussi permis de déterminer la proportion des deux principaux domaines du composite. Le domaine renforcé représente 68,4 vol.% et le domaine non renforcé 28,2 vol.%. Le reste étant constitué des phases secondaires mentionnées plus haut.

La **Figure III.6** présente une vue en électron rétrodiffusés (contraste chimique) des deux principaux domaines du composite. L'image (a) correspond au domaine non renforcé tandis que l'image (b) correspond au domaine renforcé. L'analyse des images MEB du domaine non renforcé a permis de déterminer le taux de renfort qui est de l'ordre de 8 vol.%. De même, pour le domaine renforcé, le taux de particules de renfort a été estimé à environ 82 vol.%. Il

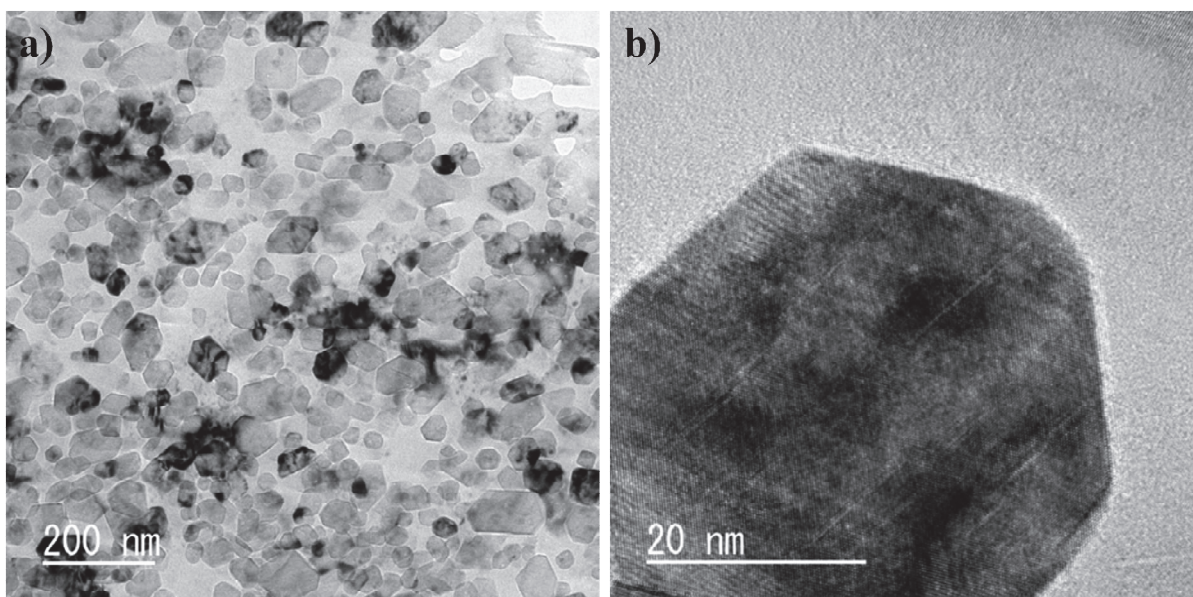
est à noter que, malgré un très fort taux de renfort, le domaine renforcé semble constitué de particules de renfort individualisées.



**Figure III.6 :** Vue MEB des principaux domaines du composite Al-TiC, **a)** domaine non renforcé (x30000), **b)** domaine renforcé (x60000).

Ces particules sont séparées par de fines veines de solution solide d'aluminium qui constitue la matrice. Les images du domaine renforcé n'ont pas mis en évidence d'agglomérats de particules. Afin de confirmer ces observations, le composite Al-34wt.%TiC a été par la suite caractérisé en MET. La **Figure III.7.a** a été réalisée dans une zone du domaine renforcé. On y retrouve la microstructure observée au MEB. On peut voir que les particules de renfort TiC sont individualisées et entourées de la matrice Al. Ces observations permettent de confirmer l'absence d'agglomérats de particules (*clustering*), comme supposé par MEB.

Dans le détail, comme on peut le voir sur la **Figure III.7.b**, les particules ont des formes bien facettées et sans défauts apparents. De plus, on n'observe aucune phase intermédiaire à l'interface entre la particule et la matrice Al.

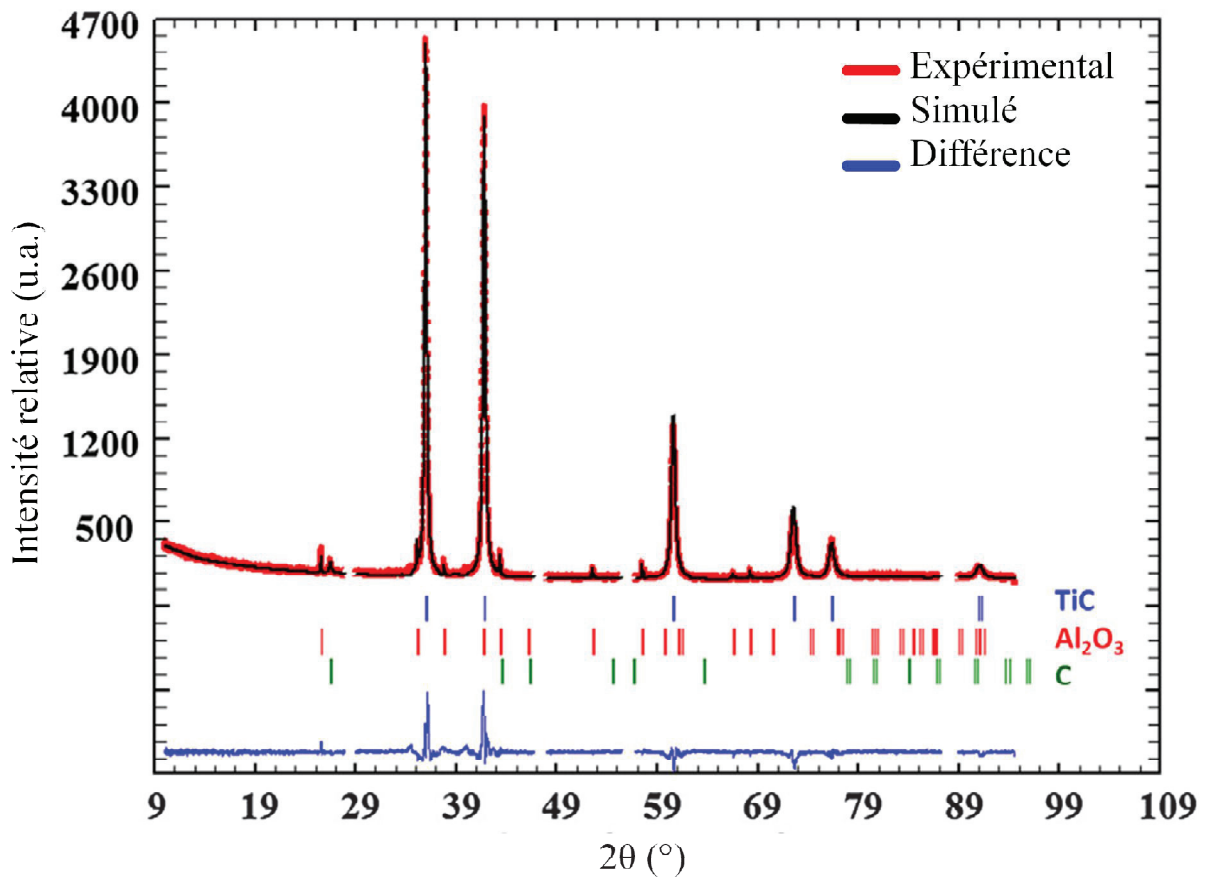


**Figure III.7 :** Images MET du composite Al-34wt.%TiC : **a)** domaine renforcé, **b)** interface entre une particule de renfort et la matrice Al (Observations réalisées par T. Miyazaki, Université de Tohoku, Sendai, Japon).

L'analyse chimique dissociée (Cf. **Chapitre I.IV**) a ensuite été utilisée pour affiner l'analyse du composite en procédant à l'extraction des particules de renfort par dissolution acide de la matrice. Au cours de cette dissolution acide, le précurseur  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et la phase secondaire  $\text{Al}_4\text{C}_3$  présents dans le composite Al-34wt.%TiC sont hydrolysés. Les résidus solides de cette dissolution, contenant principalement le renfort  $\text{TiC}_z$ , sont collectés par lavage-centrifugation, et nommés dans la suite du manuscrit « résidu solide ». Cette extraction va permettre l'analyse du renfort dans des conditions optimales car, d'une part on s'affranchit des contraintes induites par la matrice et, d'autre part, on améliore le rapport signal sur bruit dans le cas de la caractérisation en DRX. Ce dernier point va permettre de faire ressortir les phases secondaires dont les pics sont peu visibles sur le diffractogramme du composite du fait de l'intensité des pics caractéristiques de la matrice aluminium.

L'opération d'extraction a été réalisée sur 3 échantillons. Le résidu solide a été caractérisé en DRX (Cf. **Figure III.8**). La DRX confirme la présence de la phase B1\_FCC (renfort  $\text{TiC}_z$ ) ainsi que de deux autres phases, le carbone sous forme de « graphite » et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous forme de « Corindon ». La présence des deux précurseurs (pour  $\text{Al}_3\text{Ti}$  cf. **Figure III.1**, pour C cf. **Figure III.8**) indique que dans ces conditions d'élaboration, la réaction de synthèse du composite est incomplète.





**Figure III.8 :** Diffractogramme et affinement Rietveld du résidu solide obtenus après dissolution acide de la matrice du composite Al-34wt.%TiC.

Lors de l'étape d'extraction, les masses des composites Al-34wt.%TiC ainsi que du résidu solide récupéré après chaque hydrolyse ont été pesées. Un affinement Rietveld a été réalisé sur le diffractogramme ( $\chi^2 = 1,71$ ,  $R_{wp} = 10,4 \%$ ,  $R_{exp} = 8,54 \%$ ,  $R_p = 7,81 \%$ ). Cet affinement a permis de déterminer la fraction massique de chaque phase présente dans le solide résiduel (TiC<sub>z</sub> à 92,9 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 5,3 wt.% et C à 1,8 wt.%). Ces résultats ont permis de calculer la masse ainsi que le pourcentage massique de chacune des trois phases, B1\_FCC (TiC<sub>z</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et C, dans le composite Al-34wt.%TiC. Les résultats sont reportés dans le **Tableau III.2**.

**Tableau III.2 : Fraction des phases dans le composite Al-34wt.%TiC.**

	TiC				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Carbon			
	Masse de composite (mg)	Masse de résidu après dissolution (mg)	% DRX	Masse de TiC calculée (mg) <sup>a</sup>	wt.%TiC dans le composite <sup>b</sup>	% DRX	Masse de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calculée (mg) <sup>c</sup>	wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le composite <sup>d</sup>	% DRX	Masse de C calculée (mg) <sup>e</sup>	wt.%C dans le composite <sup>f</sup>
T1-34wt.%	411,39	151,10	92,9	140,37	34,10	5,3	8,01	1,95	1,8	2,72	0,66
T2-34wt.%	760,08	283,84	92,9	263,69	34,69	5,3	15,04	1,98	1,8	5,11	0,67
T3-34wt.%	270,70	101,88	92,9	94,65	34,96	5,3	5,40	1,99	1,8	1,84	0,68
<i>Moyenne</i>	-	-	-	-	<b>34,58</b>	-	-	<b>1,97</b>	-	-	<b>0,67</b>

<sup>a</sup> Masse de TiC calculée = %TiC\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

<sup>b</sup> wt.%TiC dans le composite = Masse de TiC calculée / Masse de composite.

<sup>c</sup> Masse de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculée = %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

<sup>d</sup> wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le composite = Masse de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculée / Masse de composite.

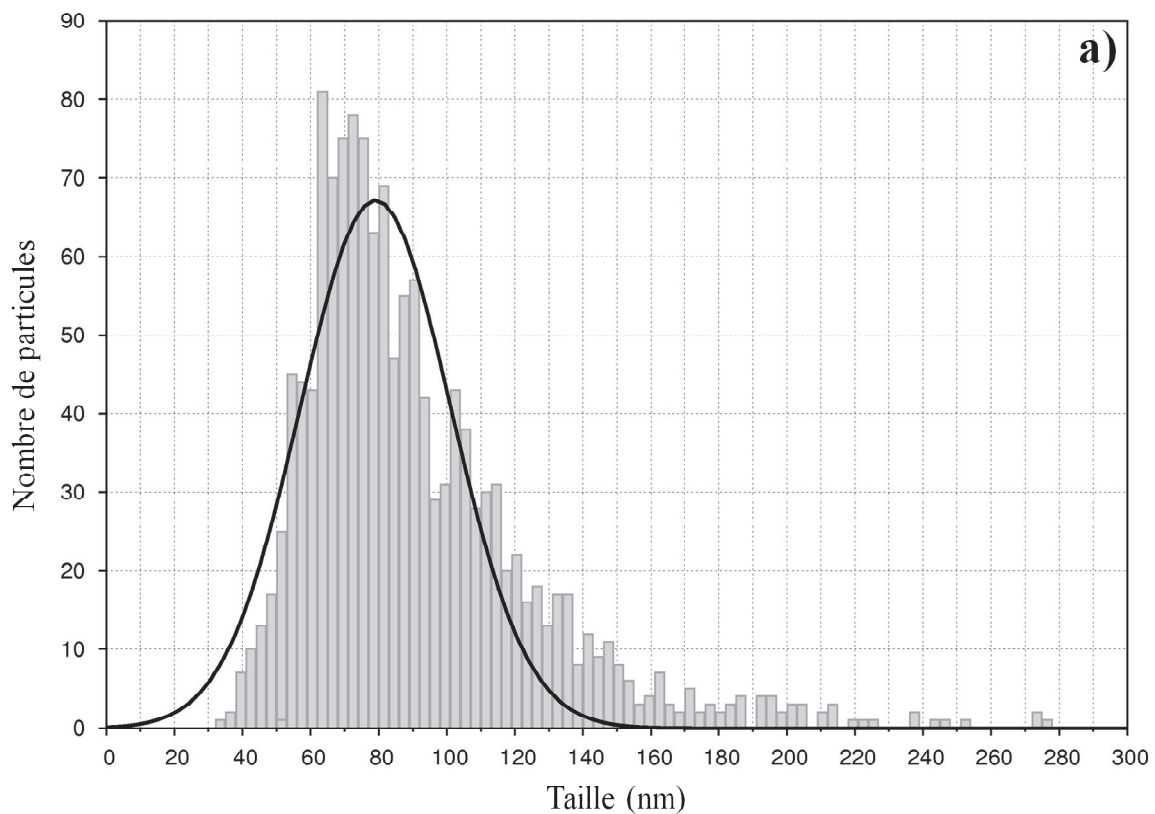
<sup>e</sup> Masse de C calculée = %C\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

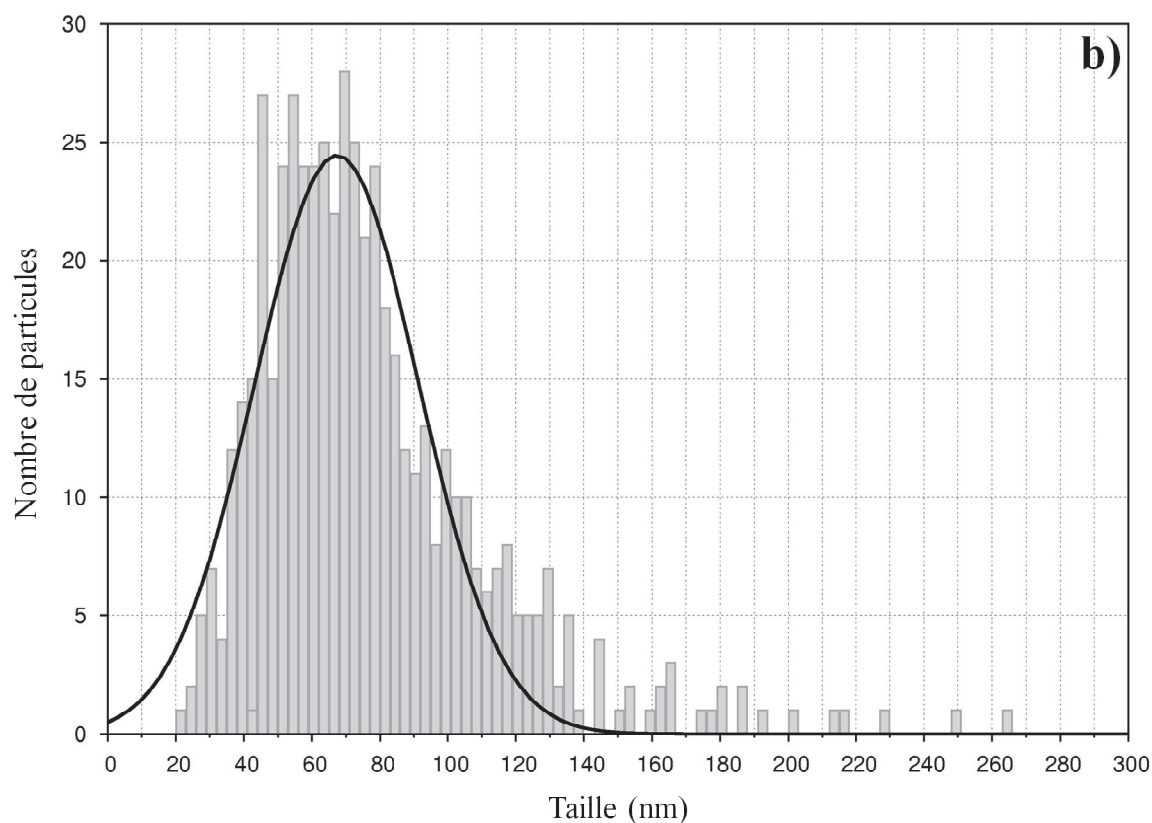
<sup>f</sup> wt.%C dans le composite = Masse de C calculée / Masse de composite.



Concernant le renfort, la fraction massique déterminée par l’affinement Rietveld ainsi que la masse de résidus extraits nous donnent une valeur moyenne de 34,58 wt.% dans le composite. De plus, en tenant compte de la densité du TiC, on obtient une valeur de 22,3 vol.%. Cette valeur est en accord avec la composition nominale (22 vol.%) recherchée par le mélange des précurseurs Al, Al<sub>3</sub>Ti et C. Concernant les autres phases, on obtient pour le graphite C une fraction de 0,67 wt.% et 1,97 wt.% pour l’Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est à noter que les phases Al, Al<sub>3</sub>Ti et Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ne peuvent être quantifiées par cette technique car elles ont été dissoutes lors de la dissolution acide de la matrice.

Le résidu solide obtenu après l’hydrolyse a été caractérisé au MEB. L’analyse des images obtenues a permis de réaliser une étude granulométrique des particules de renfort TiC<sub>z</sub> afin de déterminer leur distribution en taille. Cette taille est obtenue en s’appuyant sur le diamètre de Férét [Wal48], qui est la moyenne entre le diamètre maximal et le diamètre minimal de la particule. Les résultats sont présentés sur l’histogramme de la **Figure III.9 (a)**.





**Figure III.9 :** Distribution en taille des particules de renfort  $\text{TiC}_z$  : **a)** obtenue à partir de l’observation des résidus solides au MEB, **b)** obtenue à partir de l’observation du domaine renforcé du composite Al-TiC en MET.

Cette distribution en taille des particules montre, d’une part, que la synthèse réactive globale nous a permis d’obtenir un composite Al-34wt.%TiC avec un renfort dont la taille moyenne est de 70 nm. D’autre part, on obtient une distribution en taille resserrée car 88% des particules ont une taille comprise en 40 nm et 120 nm.

Le **Tableau III.3** donne les valeurs des coefficients de dissymétrie (*skewness*) et d’aplatissement (*kurtosis*). Ces deux paramètres correspondent à des coefficients en théorie des probabilités. Le premier permet de mesurer l’asymétrie de la distribution, une valeur 0 correspond à une loi normal, une valeur négative indique une distribution s’accompagnant d’une trainée sur le coté gauche. Le second coefficient donne le degré d’aplatissement de la distribution, une valeur égale à 3 correspond à une distribution normale.

**Tableau III.3 :** Coefficients de la loi normale décrivant la distribution en taille des particules de renfort issues des traitements thermiques à 1000°C.

Caractérisation	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>
MEB	-0,315	2,468
MET	-0,567	2,082

Il apparait clairement, d'après la **Figure III.9**, que la distribution en taille des particules de renfort ne peut être décrite par une loi normale. D'une part, le coefficient d'aplatissement (*kurtosis*) est inférieur à 3. D'autre part, le coefficient de dissymétrie (*Skewness*), négatif, ne va pas dans le sens de la distribution en taille qui présente une traine à droite, sur les grandes valeurs de diamètre.

Suite à l'hydrolyse d'un échantillon d'éprouvette Al-34wt.%TiC (T2), un prélèvement du gaz provenant de la réaction du composite avec la solution acide a été effectué. L'analyse du gaz nous a permis de quantifier la teneur en CH<sub>4</sub> (Cf. **Chapitre II.IV.2**). Ce gaz provient de l'hydrolyse de l'Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> présent dans le composite. Cette valeur couplée à la droite d'étalonnage (Cf. **Figure II.11**) nous a permis de remonter au taux de carbure d'aluminium présent dans le composite. Cette teneur est de  $4,3 \pm 0,1$  wt.% d'Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> dans le composite Al-34wt.%TiC. A noter que cette valeur est 4 fois plus importante que les résultats de quantification obtenus par traitement des images MEB ( $\approx 1\%$ ). Cela peut s'expliquer par le fait qu'en MEB on réalise une analyse locale sur une section qui, de plus, ne permet de voir que les plus grosses particules. L'estimation peut donc être faussée. L'analyse par dissolution est quant à elle une méthode d'analyse globale.

L'étude de la microstructure du composite Al-34wt.%TiC confirme les premières observations faites sur l'éprouvette de traction. Malgré le fort taux de renfort dans ce composite, les particules de renfort sont individualisées. De plus, l'interface entre le renfort et la matrice ne présente aucune phase intermédiaire. Enfin, la synthèse de ce composite a permis de former un renfort dont la taille des particules est de l'ordre de quelques dizaines de nm avec une dispersion resserrée. Cette étude a mis en avant plusieurs spécificités de la microstructure du PRMMC Al-34wt.%TiC qui pourraient expliquer ses bonnes propriétés mécaniques.

Une fois le matériau caractérisé, l'objectif de la suite de l'étude est de déterminer le mécanisme de formation du PRMMC ainsi que de mieux comprendre la réaction entre les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C. Nous avons choisi de travailler avec une composition non diluée, amenant à la formation d'un composite Al-42wt.%TiC. Les paramètres investigués sont le temps et la température du traitement de conversion et, dans une moindre mesure, la composition du mélange précurseur.

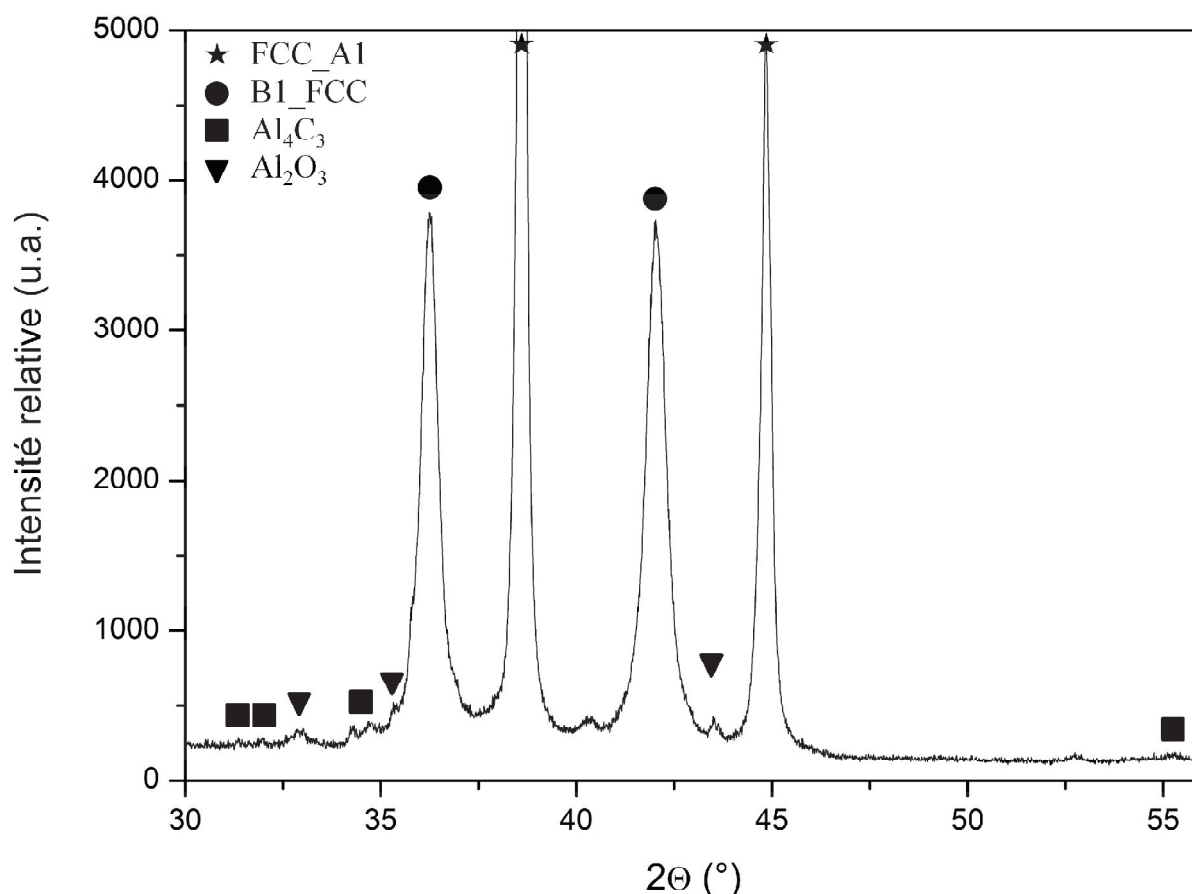
### 3- Influence du temps

Des synthèses du composite ont été réalisées à une température de  $1000^\circ\text{C}$ , identique à celle du composite Al-TiC étudié précédemment. Ces synthèses ont été réalisées à partir d'un barreau de compact de poudres réalisé au CEA Saclay (Ref. HK08). Ce compact a été obtenu à partir d'un mélange de poudres d' $\text{Al}_3\text{Ti}$  et de C. Les poudres ont été broyées, dégazées puis compactées au CEA Saclay. Les traitements thermiques ont été réalisés au LMI dans le four Aluminium liquide pour des temps de 1, 4, 16 et 64 minutes (Cf. **Tableau III.4**).

**Tableau III.4** : Références des composites synthétisés à  $1000^\circ\text{C}$ .

Référence	Temps de traitement
HK08-001	1 min.
HK08-002	4 min.
HK08-003	16 min.
HK08-004	64 min.

La **Figure III.10** présente le diffractogramme obtenu par DRX sur le composite issu du traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 minute. L'identification des phases a permis de confirmer la formation des deux principales phases du composite à savoir la solution solide d'aluminium FCC\_A1 et le renfort  $\text{TiC}_z$  de structure B1\_FCC. De même que précédemment, on détecte la présence de deux phases secondaires qui sont  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En revanche, on n'observe aucun pic caractéristique des précurseurs, ce qui semble indiquer que la réaction peut être considérée comme totale, dans la limite de détection des phases en DRX que l'on estime à 1wt.%. Les pics non indexés correspondent aux raies  $K_\beta$  des principaux pics du diffractogramme ainsi qu'aux raies dues au tungstène (Cf. **Chapitre II.III.1.a**).

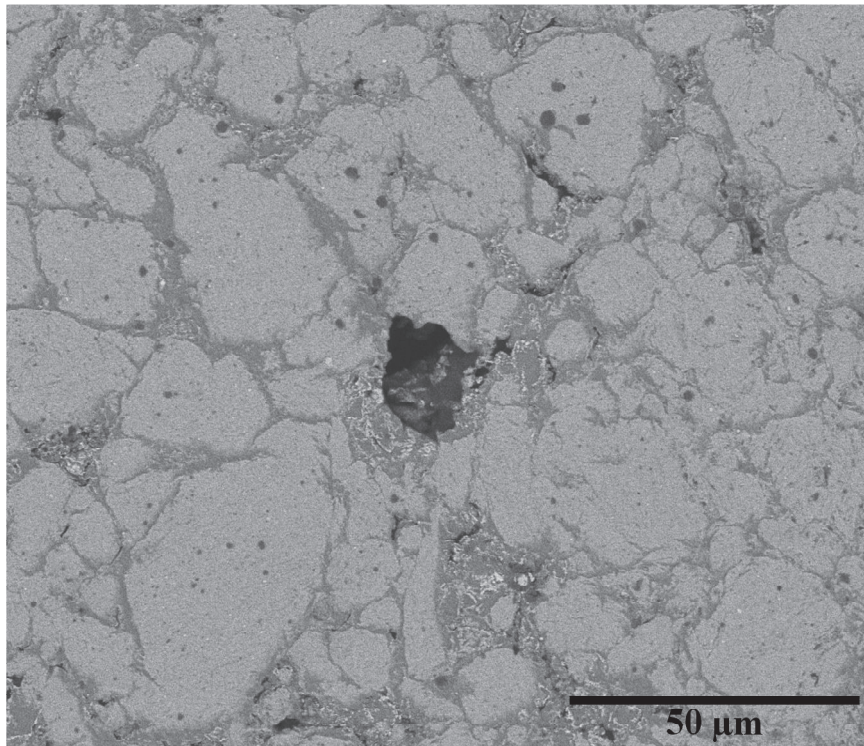


**Figure III.10 :** Diffractogramme du composite Al-42wt.%TiC obtenu par T.T. à 1000°C-1min du cru  $Al_3Ti + C$  (Réf. HK08-001).

Quel que soit le temps de traitement, on observe la présence des mêmes phases : FCC\_Al et B1\_FCC pour les phases principales et  $Al_4C_3$  et  $Al_2O_3$  pour les phases secondaires. Ces observations sont confirmées par les analyses EDX réalisées lors de la caractérisation au MEB. L'analyse EDX met aussi en avant la présence résiduelle du précurseur C qui n'avait pas été détecté en DRX.

La **Figure III.11** présente une vue représentative de la microstructure générale du composite référence HK08-001 (T.T. 1000°C-1min). Contrairement à la microstructure duale observée précédemment sur le composite Al-34wt.%TiC, cet échantillon est essentiellement composé de domaines à fort taux de renfort. Les zones apparaissant en gris clair sont composées de la matrice aluminium renforcée par les particules de  $TiC_z$ . Ces zones sont séparées par de fines veines gris foncé qui correspondent à la matrice Al. Cette différence vient du fait que nous travaillons sur un composite non dilué, la proportion d'aluminium est plus faible et le taux de renfort plus élevé (42 wt.%) par rapport au composite Al-34wt.%TiC. On ne retrouve donc

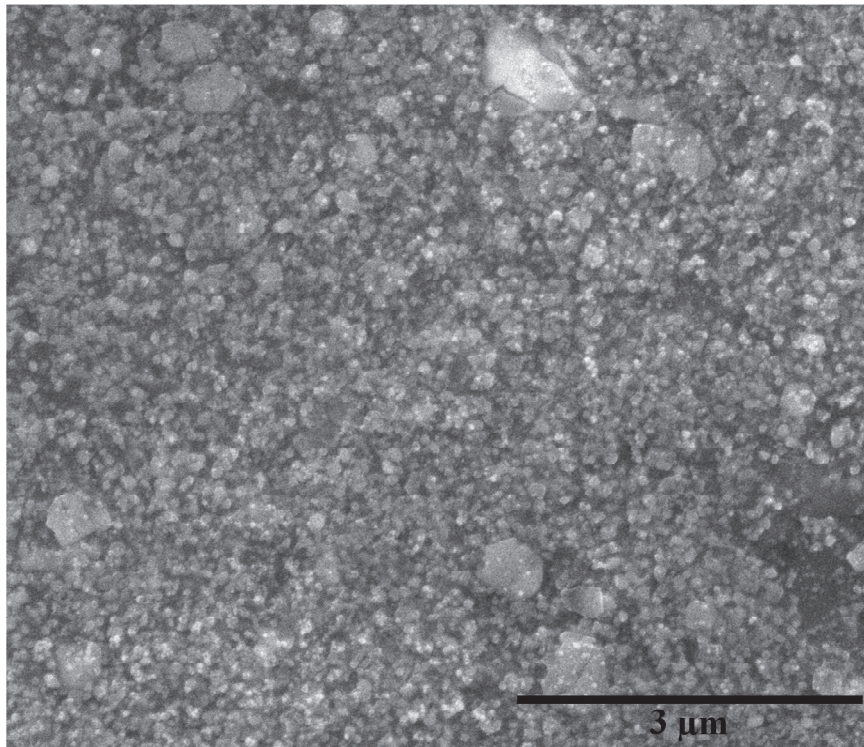
que les zones renforcées car les zones non renforcées, observées précédemment, provenaient principalement de l'Al de dilution. Quel que soit le temps de traitement à 1000°C, la microstructure observée est la même.



**Figure III.11 :** Vue générale au MEB de la microstructure du composite HK08-001 après un traitement de 1 minute à 1000°C.

La **Figure III.12** présente la microstructure, à fort grossissement, du composite de référence HK08-004 issu du traitement thermique de 64 minutes à 1000°C. On retrouve ici le caractère individualisé des particules de renfort, similaire à ce qui a été observé sur le composite Al-34wt.%TiC (Cf. **Chapitre III.I.2**) et ce, malgré un taux de renfort plus important. Les plus grosses particules correspondent, d'après le résultat des analyses EDX, à la phase  $TiC_z$ .





**Figure III.12 :** Vue MEB du composite HK08-004 (T.T. à 1000°C – 64 min), à fort grossissement (x20000).

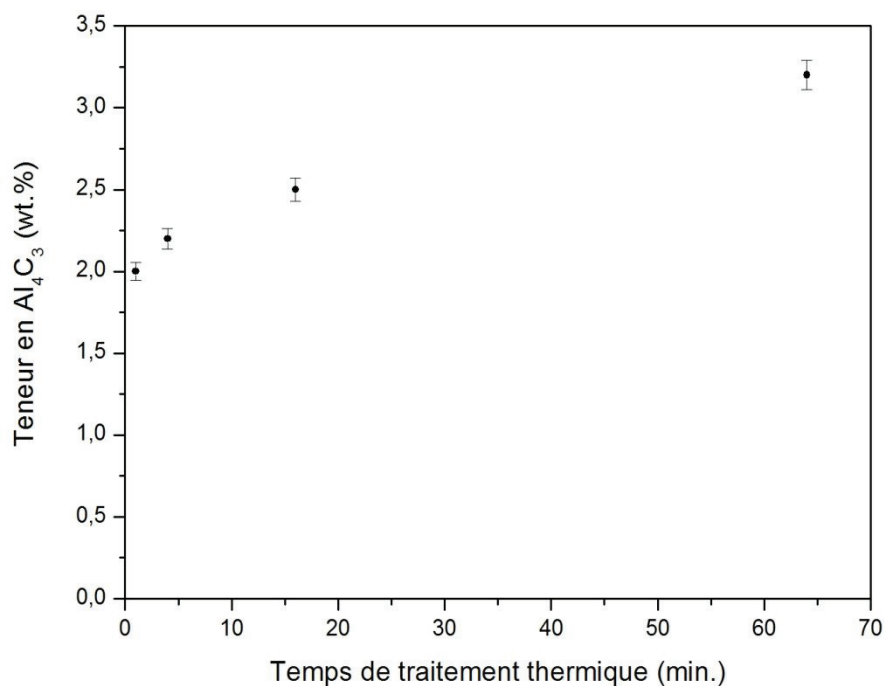
Afin de confirmer ces résultats, un échantillon du composite HK08-001 (T.T. à 1000°C – 1 min) a été caractérisé par une méthode d'analyse de composition par faisceau d'ions. Il s'agit de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS, Cf. **Chapitre II.III.3**) qui permet de quantifier les éléments présents dans l'échantillon. Notre objectif est de déterminer les ratios expérimentaux Al/Ti et Ti/C afin de les comparer aux valeurs théoriques.

D'après ces analyses, on obtient un ratio  $\text{Al/Ti} = 2,95$ . Cette valeur est proche de la valeur théorique qui est de 3 étant donné que Al et Ti proviennent uniquement de l'intermétallique  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Au-delà de l'erreur sur la mesure (de l'ordre de 1%), cet écart peut s'expliquer par le fait qu'il ne s'agit pas réellement d'une méthode d'analyse globale. Le matériau étant sondé sur une profondeur d'environ 1 µm, des écarts de composition sont possibles localement. L'oxygène a aussi été quantifié, sa teneur est de l'ordre de 1,5 at.% dans le composite. Il est à noter que sa teneur est beaucoup plus importante en surface de l'échantillon, ce qui pourrait s'expliquer par la présence fort probable d'une couche d'oxyde en surface de l'échantillon.

Concernant le ratio Ti/C, les analyses ont permis de fixer ce rapport à 1,025. Dans cette étude nous prenons comme référence un  $\text{TiC}_{0,98}$ , le ratio Ti/C obtenu expérimentalement sur l'échantillon massif HK08-00X est donc supérieur à celui de notre référence. Un excès de C

dans la composition initiale pourrait expliquer cette différence, l'analyse RBS comptabilisant tout le C présent dans le composite, il prend donc aussi en compte d'éventuels autres carbures comme  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Pour apporter une réponse à cette interrogation il est nécessaire d'étudier la phase de renfort hors de la matrice.

Cela nous amène à l'étape de caractérisation suivante, l'analyse chimique dissociée. L'objectif est double, d'une part on souhaite quantifier l' $\text{Al}_4\text{C}_3$  présent avec précision et, d'autre part, procéder à l'extraction des particules de renfort par dissolution acide de la matrice Al. Comme décrit dans le **Chapitre II.IV**, des prélèvements de gaz ont été effectués suite à l'hydrolyse des 4 composites. Ces gaz ont été analysés en  $\mu\text{GC}$  et nous ont permis en dosant le  $\text{CH}_4$  présent de déterminer la teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . La **Figure III.13** représente les résultats obtenus. La teneur en carbure d'aluminium dans le composite augmente avec le temps de traitement thermique. Au bout d'une minute de traitement, elle est proche de 2 wt.% ( $2,0 \pm 0,2$  wt.%) et augmente au-delà de 3 wt.% au bout de 64 minutes ( $3,2 \pm 0,2$  wt.%). Néanmoins, malgré la présence du carbure dans le composite, il est à noter que ces taux sont relativement faibles et qu'ils n'évoluent que très peu au cours du temps durant le traitement thermique. Cependant, bien que cette évolution soit faible, elle est significative et évolue clairement dans le sens d'une augmentation de la teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  avec le temps de traitement à  $1000^\circ\text{C}$  (sur les temps de traitement considérés).

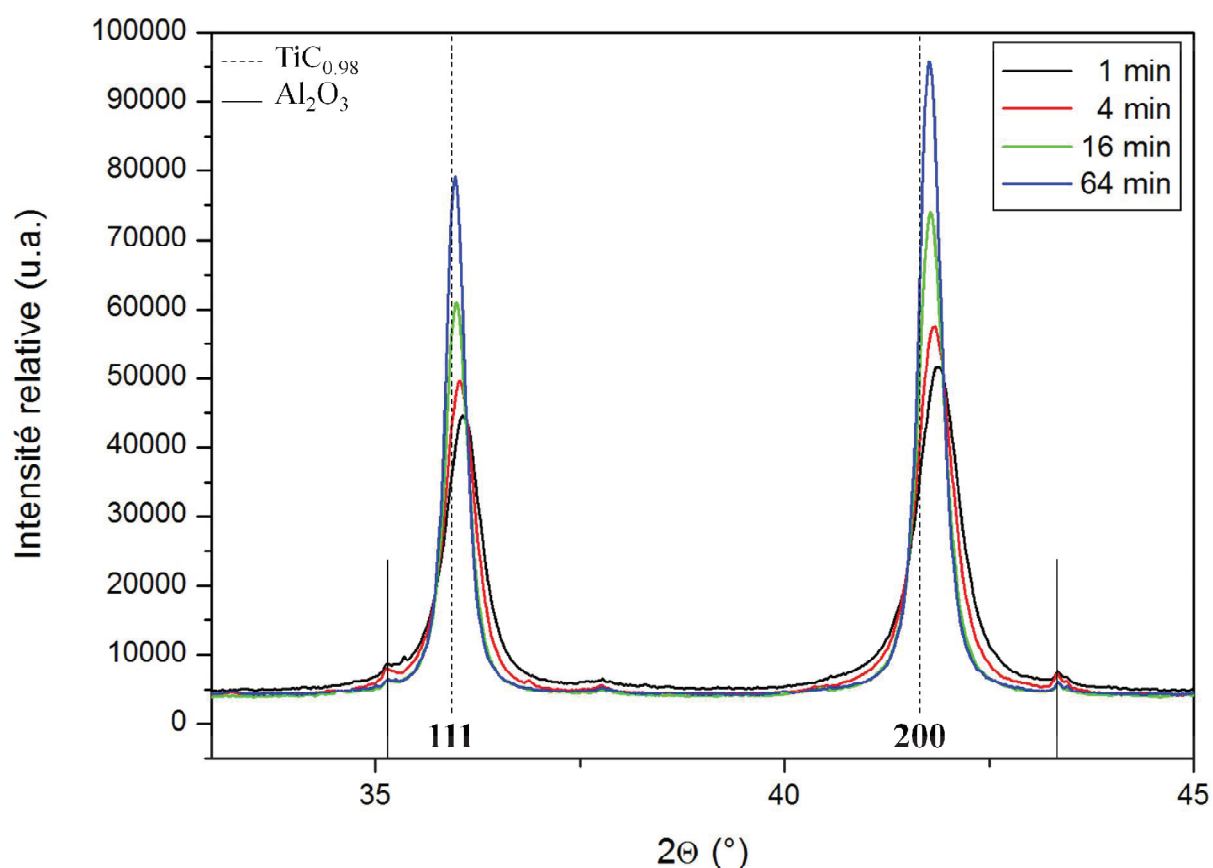


**Figure III.13 :** Evolution du taux de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dans le composite Al-TiC en fonction du temps de traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ .



Dans un second temps, le solide résiduel extrait de chacun des 4 composites de référence HK08 peut être caractérisé indépendamment de la matrice. Suite à une caractérisation en DRX, l'identification des phases a permis de confirmer la présence du renfort  $\text{TiC}_z$  de structure B1\_FCC, phase majoritaire, ainsi que de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , phase secondaire. On n'observe pas la présence du graphite. Le fait qu'il ne soit pas observé ici signifie qu'il est en très faible quantité ( $<1$  wt.%). Les mêmes phases ont été observées quel que soit le temps de traitement thermique.

La phase alumine sert d'étalon interne pour ajuster le décalage en Z du diffractogramme (Cf. **Annexe II.2**). En comparant les principaux pics de la phase B1\_FCC (Cf. **Figure III. 14**), la première chose que l'on observe c'est leur affinement avec l'augmentation du temps de traitement. Cette évolution est interprétée comme correspondant uniquement à une augmentation de la taille des cristallites, pouvant également s'accompagner d'une croissance des particules de la phase B1\_FCC avec le temps. La deuxième information qui ressort concerne la position de ses pics de diffraction. On observe un décalage des pics vers les bas angles en fonction du temps de traitement. L'usage de l'étalon interne ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nous permet d'attribuer ce décalage uniquement à l'évolution de la phase B1\_FCC et plus précisément à une augmentation de son paramètre de maille. Pour rappel, la phase de renfort que l'on prend comme référence dans cette étude est un  $\text{TiC}_{0.98}$ , d'une composition voisine de la stoechiométrie, dont le paramètre de maille est de 432,8 pm.



**Figure III.14 :** Diffractogrammes comparés des résidus solides obtenus après dissolution sélective acide des compacts  $\text{Al}_3\text{Ti-C}$  traités à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1, 4, 16 et 64 minutes.

**Tableau III.5 :** Données issues de la caractérisation des composites HK08 traités à  $1000^\circ\text{C}$ .

Référence	Temps	wt.% $\text{Al}_4\text{C}_3$	Phase B1_FCC extraite		
			a (pm)	Taille cristallites (nm)	Taille moyenne particules (nm)
HK08-001	1 min	2,0	431,5	13	29
HK08-002	4 min	2,2	431,7	17	29
HK08-003	16 min	2,5	432,2	26	47
HK08-004	64 min	3,2	432,4	36	63

Le **Tableau III.5** regroupe, d'une part la teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  des composites de référence HK08 traités à  $1000^\circ\text{C}$  et, d'autre part, les données concernant la phase B1\_FCC. Les phases solides résiduelles ont été caractérisées en DRX (avec affinement Rietveld) et en MEB, dont l'analyse des images (Cf. **Figure III.15**) a permis de réaliser une étude granulométrique des

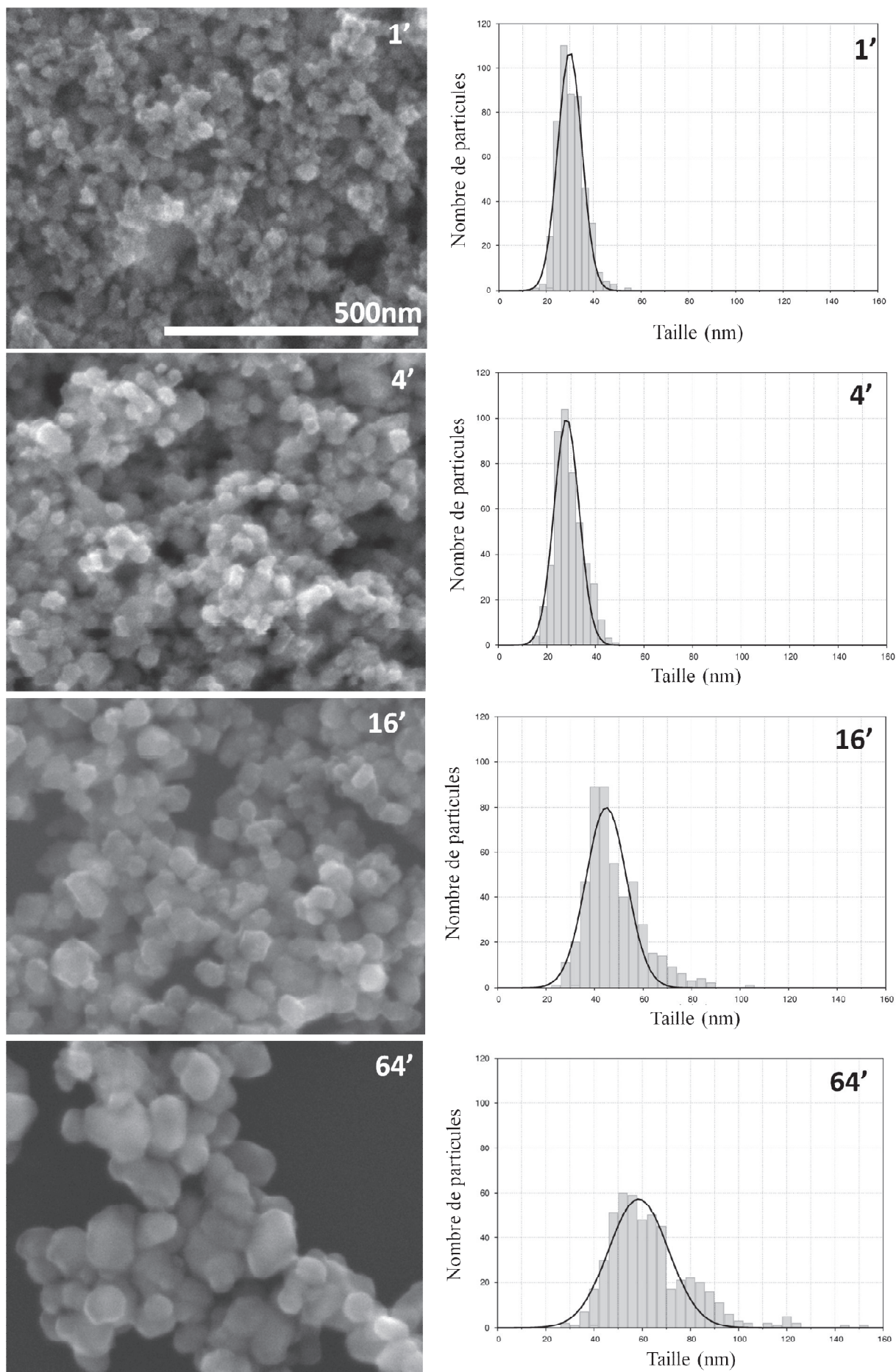
particules de renfort et ainsi d'en déterminer la distribution en taille. La taille moyenne des particules reportée dans le **Tableau III.5** a été obtenue à partir des données granulométriques. Les quatre images MEB ci-dessous sont à la même échelle ce qui permet d'observer visuellement l'évolution de la taille des particules. On observe une augmentation de la taille moyenne des particules en fonction du temps à 1000°C, que cela soit d'après les données de l'étude granulométrique ou d'après les valeurs obtenues suivant la loi de normalisation décrite ci-dessous (ces valeurs sont reportées dans le **Tableau III.6**). Cette évolution vient confirmer l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de la phase B1\_FCC observée sur les diffractogrammes X. Pour les temps de traitement courts (1 et 4 minutes) la distribution en taille est resserrée, elle est comprise entre 15 nm et 50 nm. Pour le traitement thermique de 16 minutes, la taille des particules est comprise entre 25 nm et 90 nm. Enfin, au bout de 64 minutes, cette taille est comprise entre 25 nm et 125 nm. La distribution en taille est décrite de manière satisfaisante par une loi normale :

$$f(x) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (\text{III.2})$$

Le **Tableau III.6** donne les valeurs de la taille moyenne ( $\mu$ ) et de la variance ( $\sigma$ ) de la loi normale  $f(x)$  pour chacun des temps de traitement thermique ( $a$  est un paramètre de normalisation dépendant du nombre de particules). Ce tableau donne aussi les valeurs des coefficients de dissymétrie (*skewness*) et d'aplatissement (*kurtosis*). Une valeur positive du premier indique une distribution s'accompagnant d'une trainée sur le coté droit. Une valeur supérieure à 3 pour le second coefficient correspond à un aplatissement de la courbe.

**Tableau III.6** : Paramètres et coefficients de la loi normale décrivant la distribution en taille des particules de renfort issues des traitements thermiques à 1000°C.

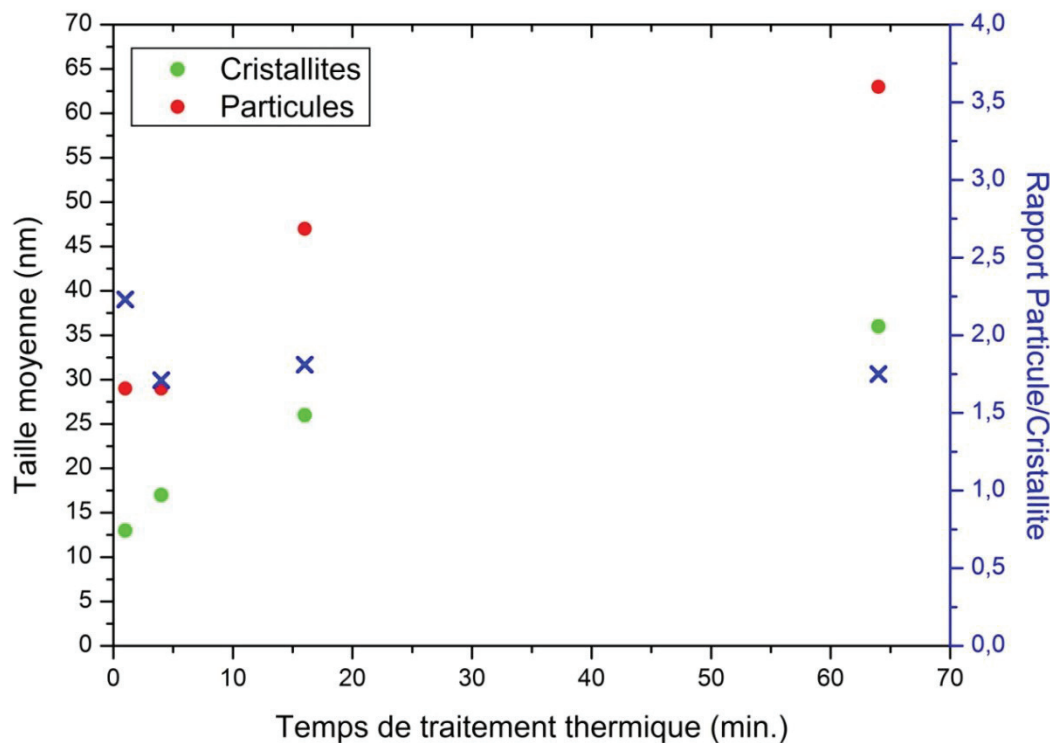
Origine du renfort	T.T. (min.)	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	$\mu$ (nm)	$\sigma$ (nm)
HK08-001	1	0,604	3,572	30	5
HK08-002	4	0,382	2,930	28	5
HK08-003	16	1,050	4,490	45	8
HK08-004	64	1,300	5,793	58	12



**Figure III.15 :** Vues MEB des particules de renfort extrait (T.T. 1000°C) / Distribution en taille des particules de renfort, résultats obtenus à partir de l'observation de la phase solide résiduelle extraite au MEB.

En conclusion, pour des temps de traitements courts, c'est-à-dire de 1 et 4 minutes, la valeur du coefficient de dissymétrie (*skewness*) est proche de 0 tandis que le coefficient d'aplatissement (*kurtosis*) est proche de 3. Ces valeurs nous permettent de décrire la distribution en taille des particules de renfort suivant une loi normale. Cette distribution ne présente pas de dissymétrie, on n'observe pas de traine. Concernant les temps plus longs (16 et 64 minutes), on observe un écart à la loi normale avec l'apparition de particules dans la gamme des grands diamètres. La distribution en taille peut encore être décrite par une loi normale mais elle n'a pas autant de valeur que dans le cas des temps courts.

Cette étude de l'influence du temps lors des traitements à 1000°C permet de dresser un premier bilan. D'une part, la réaction de synthèse entre  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C est extrêmement rapide et peut être considérée comme quasiment complète au bout d'une minute de traitement. D'autre part, les données obtenues nous ont permis de déterminer la taille moyenne des particules de renfort de la phase B1\_FCC. Cette taille varie entre 29 nm pour des temps de traitement courts (1 et 4 minutes) et 63 nm au bout de 64 minutes (Cf. **Figure III.16**). La courbe ci-dessous met en avant l'augmentation de la taille des cristallites et des particules de renfort au cours du temps. Néanmoins, cette évolution est lente et, quel que soit le temps de traitement, on obtient des renforts n'excédant pas quelques dizaines de nanomètres en moyenne.

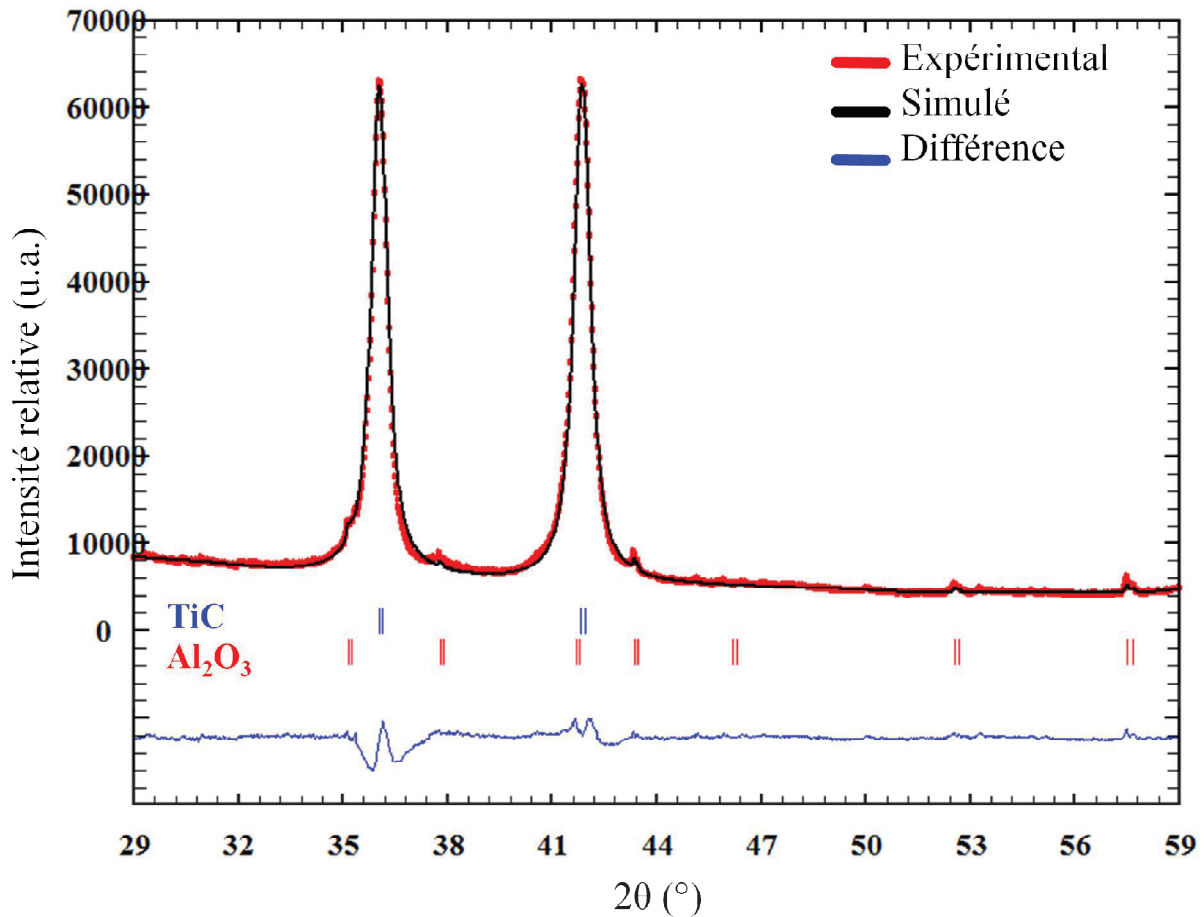


**Figure III.16 :** Evolution de la taille moyenne des cristallites et des particules de la phase B1\_FCC en fonction du temps de traitement thermique à 1000°C.

De plus, comme indiqué sur la **Figure III.14**, on observe un déplacement des pics de diffraction de la phase B1\_FCC qui correspond à une évolution du paramètre de maille de cette phase en fonction du temps. La position élevée en  $2\theta$  des pics de diffraction aux temps courts implique une basse valeur du paramètre de maille. Les variations du paramètre de maille, accompagnées d'un déplacement des pics de diffraction en  $2\theta$ , peuvent s'expliquer par une évolution de la composition de la phase B1\_FCC (cf. la courbe de Storms, **Figure I.8**). Par conséquent, afin de compléter et d'affiner les résultats obtenus pour la caractérisation de la phase B1\_FCC un affinement Rietveld a été réalisé. L'objectif est d'obtenir, pour la phase B1\_FCC la valeur du paramètre de maille, ainsi que le taux d'occupation des sites cristallins, et donc la composition, et leurs évolutions dans le temps.

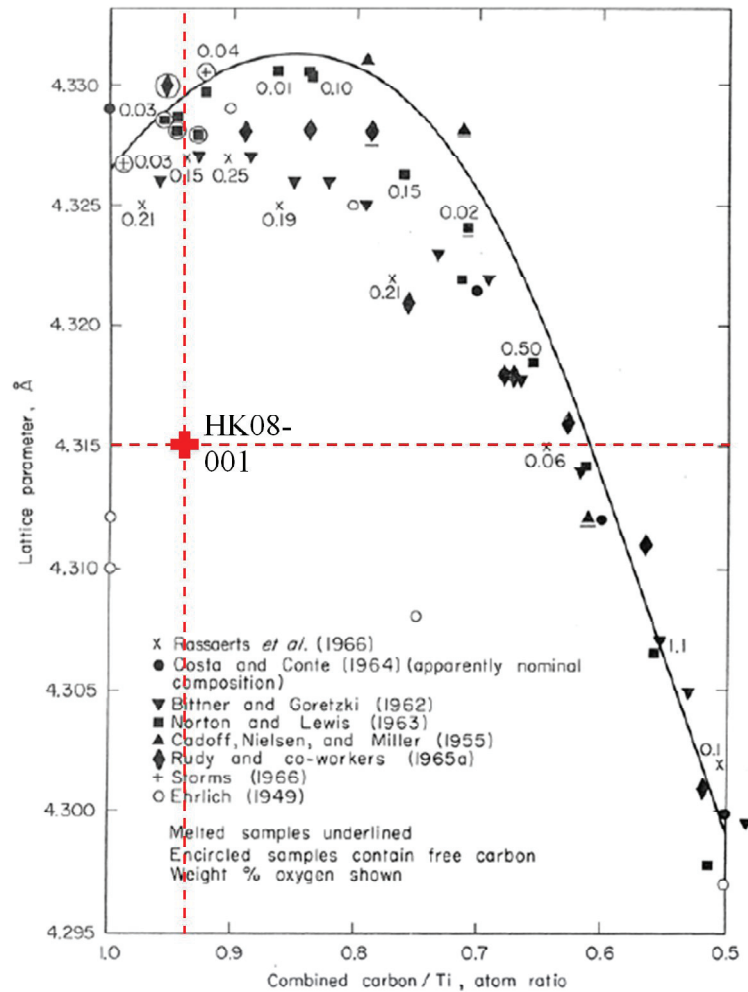
Dans cette étude, nous prenons comme référence la composition de la phase B1\_FCC qui correspond à la composition binaire  $\text{TiC}_{0.98}$ , voisine de la stœchiométrie dont le paramètre de maille est de 432,8 pm. Le premier diffractogramme affiné ( $\chi^2 = 15,43$ ,  $R_{\text{wp}} = 10,4 \%$ ,  $R_{\text{exp}} = 2,65 \%$ ,  $R_p = 11,4 \%$ ,  $R_B = 3,82 \%$ ) est celui du composite traité à 1000°C pendant 1 minute (Cf. **Figure III.17**). Les résultats graphiques qui sont présentés sont focalisés sur les deux principaux pics du TiC, les pics caractéristiques des plans cristallins (111) et (200). L'affinement Rietveld nous a permis d'obtenir de manière indépendante le paramètre de maille pour le TiC, avec une valeur de 431,5 pm, et le taux d'occupation des sites suivant le modèle lacunaire en carbone présenté au chapitre I :  $(\text{Ti})(\text{C}_{y_{\text{C}}}^2, \square_{y_{\square}}^2)$  (Cf. **Chapitre I.III.1.a**). Il aboutit à une valeur de 93,6 % pour le site carbone soit une composition sous-stœchiométrique  $\text{TiC}_{0.94}$  ( $\text{Ti}_{50}(\text{C}_{93,6}, \square_{6,4})_{50}$ ).





**Figure III.17 :** Résultats de l’affinement du diffractogramme obtenu sur les résidus de l’hydrolyse du composite HK08-001 (T.T. 1000°C – 1min) en utilisant le modèle lacunaire en carbone présenté au chapitre I  $(Ti)(C_{y_C}^2, \square_{y_\square}^2)$

Il est intéressant de rapprocher ces résultats, obtenus de manière indépendante par le biais de l’affinement Rietveld, en les comparant à la littérature et plus particulièrement à la courbe dite de Storms (Cf. **Figure III.18**) [Sto67]. Cette courbe qui représente l’évolution du paramètre de maille en fonction de la stœchiométrie en C indique que les résultats, obtenus lors de l’affinement de la phase B1\_FCC extraite du composite HK08-001, ne peuvent correspondre à une composition dans le binaire Ti-C. D’une part, en suivant le rapport C/Ti (0,936) nous devrions avoir un paramètre de maille plus élevé (proche de 433,0 pm). D’autre part, si l’on prend comme référence le paramètre de maille obtenu (431,5 pm), le rapport C/Ti devrait être inférieur à la valeur obtenue, de l’ordre de 0,6 au lieu de 0,936.



**Figure III.18 :** Evolution du paramètre de maille dans le système binaire C-Ti en fonction du rapport C/Ti [Sto67] et positionnement du résultat de l’affinement Rietveld préliminaire (croix rouge).

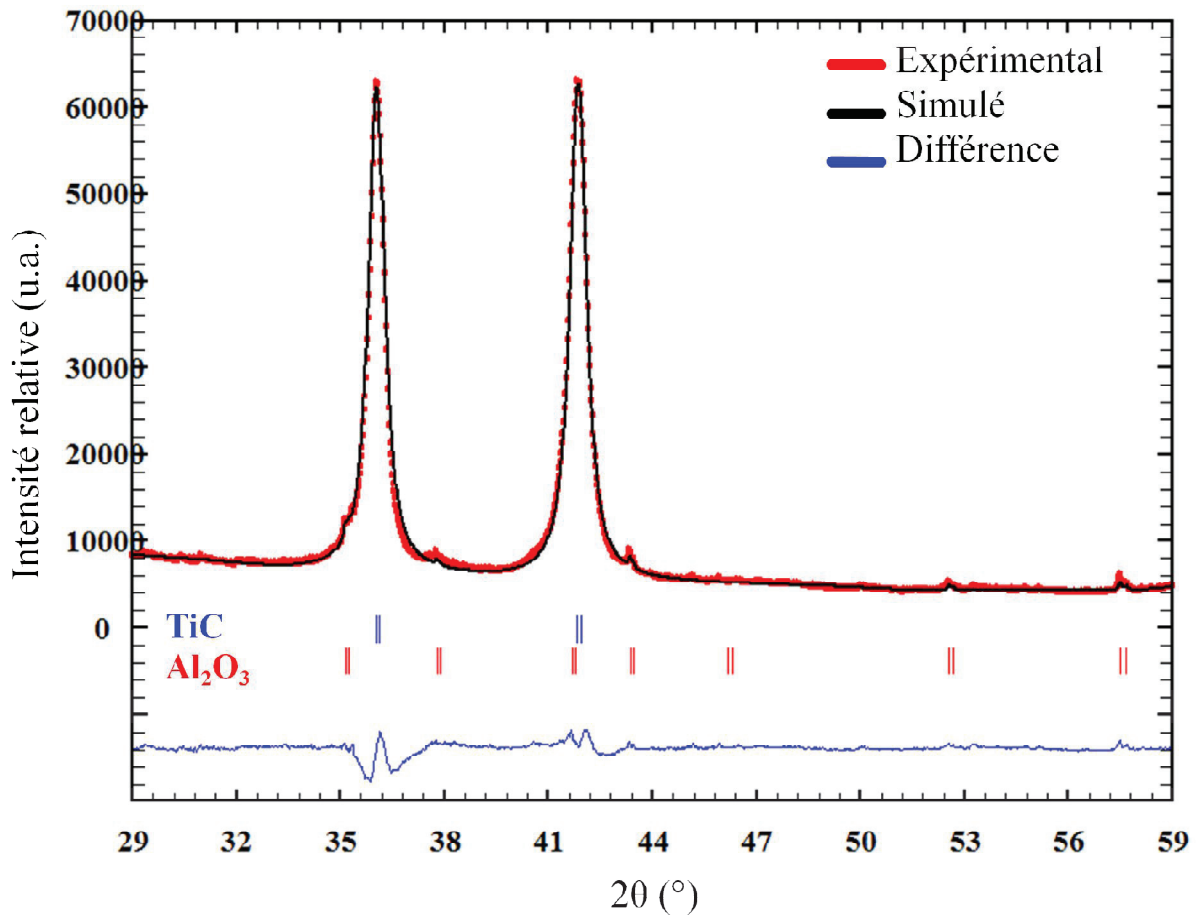
Le report des valeurs du paramètre de maille et de la stœchiométrie (rapport C/Ti) sur la courbe de Storms indique clairement l’existence d’un problème. Etant donné que la phase B1\_FCC existe aussi dans les binaires Ti-O et Ti-N (Cf. **Chapitre I.III.1.a : Système binaire C-Ti**), qu’une solution solide continue est reportée dans le système ternaire Ti-C-O [Neu72] et que les deux éléments peuvent conduire à une diminution du paramètre de maille, nous émettons l’hypothèse que l’absence d’accord de notre point avec la courbe de Storms provient du fait que la composition de la phase ne se situe pas dans le binaire C-Ti mais dans un système ternaire incluant une impureté. Aux vues des conditions de synthèse et de la présence d’alumine dans la matrice, l’hypothèse la plus probable est que cette impureté correspond à de l’oxygène. Nous serions alors dans un système ternaire Ti-C-O.



Une série de simulations a été faite, dans l'objectif de parvenir à reproduire au mieux le diffractogramme obtenu sur le résidu solide du composite HK08-001, en prenant en compte pour B1\_FCC une composition dans le système ternaire et donc la présence de Ti et lacunes sur le premier réseau, de C, O et lacunes sur le second réseau. Le modèle utilisé, reposant sur 2 sous-réseaux avec une corrélation entre le taux de lacunes sur le site du titane et celui sur le site du C/O est celui présenté au **Chapitre I.III.1.a** :  $(Ti_{y_{Ti}^1}, \square_{y_{\square}^1})(C_{y_C^2}, O_{y_O^2}, \square_{y_{\square}^2})$

Ce modèle repose sur cinq paramètres, les taux d'occupation des éléments Ti, C et O  $(Ti_{y_{Ti}^1}, C_{y_C^2}, O_{y_O^2})$  ainsi que les lacunes sur les 2 sous-réseaux  $(\square_{y_{\square}^1}, \square_{y_{\square}^2})$ , qu'il est nécessaire de déterminer afin de réaliser la simulation du diffractogramme. Pour cela, on s'appuie tout d'abord sur la valeur du paramètre de maille qui nous permet de positionner la composition sur une ligne d'isoparamètre reportée par Vicens et al. et donc de fixer 3 relations sur les paramètres de composition. Nous formulons également une hypothèse de variation linéaire du taux de lacune sur les sites Ti (paramètre) entre TiC et TiO dans le domaine monophasé B1\_FCC qui conduit à fixer ce paramètre. Par ailleurs les relations entre fraction atomiques et occupations des sites pour exprimer la conservation de la matière apportent les dernières relations qui permettent de donner une valeur à chacun des paramètres et de réaliser ainsi une simulation. Ensuite, en procédant par itérations, on fait évoluer la composition de la phase B1\_FCC sur la ligne d'isoparamètre jusqu'à obtenir une simulation Rietveld correspondant au mieux au diffractogramme obtenu en DRX.

Le paramètre de maille obtenu par le premier affinement Rietveld a été utilisé et donc fixé à 431,5 pm pour l'affinement des taux d'occupation. La **Figure III.19** présente le résultat de l'affinement Rietveld dans le cas d'un système ternaire Ti-C-O ( $\chi^2 = 15,81$ ,  $R_{wp} = 10,5 \%$ ,  $R_{exp} = 2,65 \%$ ,  $R_p = 11,5 \%$ ,  $R_B = 3,82 \%$ ). Les valeurs de ces paramètres sont identiques à celles dans le cas du binaire Ti-C.



**Figure III.19 :** Résultats de l'affinement du diffractogramme obtenu sur le résidu solide de l'hydrolyse du composite HK08-001 (T.T. 1000 C – 1 min) en utilisant le modèle lacunaire en carbone, oxygène et titane présenté au chapitre I  $(Ti_{y_{Ti}^1}, \square_{y_{\square}^1})_1 (C_{y_C^2}, O_{y_O^2}, \square_{y_{\square}^2})_1$

Concernant le taux de lacunes sur les sous-réseaux, l'hypothèse a été faite que ce taux de lacune est faible sur le premier sous-réseau (Titane). En effet, les compositions étant relativement riches en C, nous avons émis l'hypothèse que le taux de lacune sur le sous-réseau Titane reste proche des valeurs correspondant à la bordure binaire Ti-C, c'est à dire proche de 0. Néanmoins, nous avons tenté de réaliser des affinements avec des taux de lacunes plus élevés et n'avons constaté aucune influence significative. Cependant, étant donné que le TiO présente un taux de lacune de l'ordre de 15at.%, il a été nécessaire d'introduire une relation entre les taux de lacunes du 1 r sous-réseau (Ti) et du 2 nd sous-réseau (C,O). Cette relation est explicitée dans le **Chapitre I.III.1.a**. Ainsi, le taux de lacunes du second sous-réseau est exprimé, en fonction du taux de lacunes du premier sous-réseau et de la fraction de titane, selon l'équation **I.5** :

$$y_{\square}^2 = \frac{2x_{Ti} - 1}{x_{Ti}} + y_{\square}^1 \frac{1 - x_{Ti}}{x_{Ti}} \quad (\text{I.5})$$

La fraction de titane  $x_{Ti} = 0.5$  car la relation est établie sur la ligne de stœchiométrie  $TiC_{0.98}$ - $TiO$  et donc pour un modèle  $(Ti_{y_{Ti}^1}, \square_{y_{\square}^1})_1 (C_{y_C^2}, O_{y_O^2}, \square_{y_{\square}^2})_1$ .

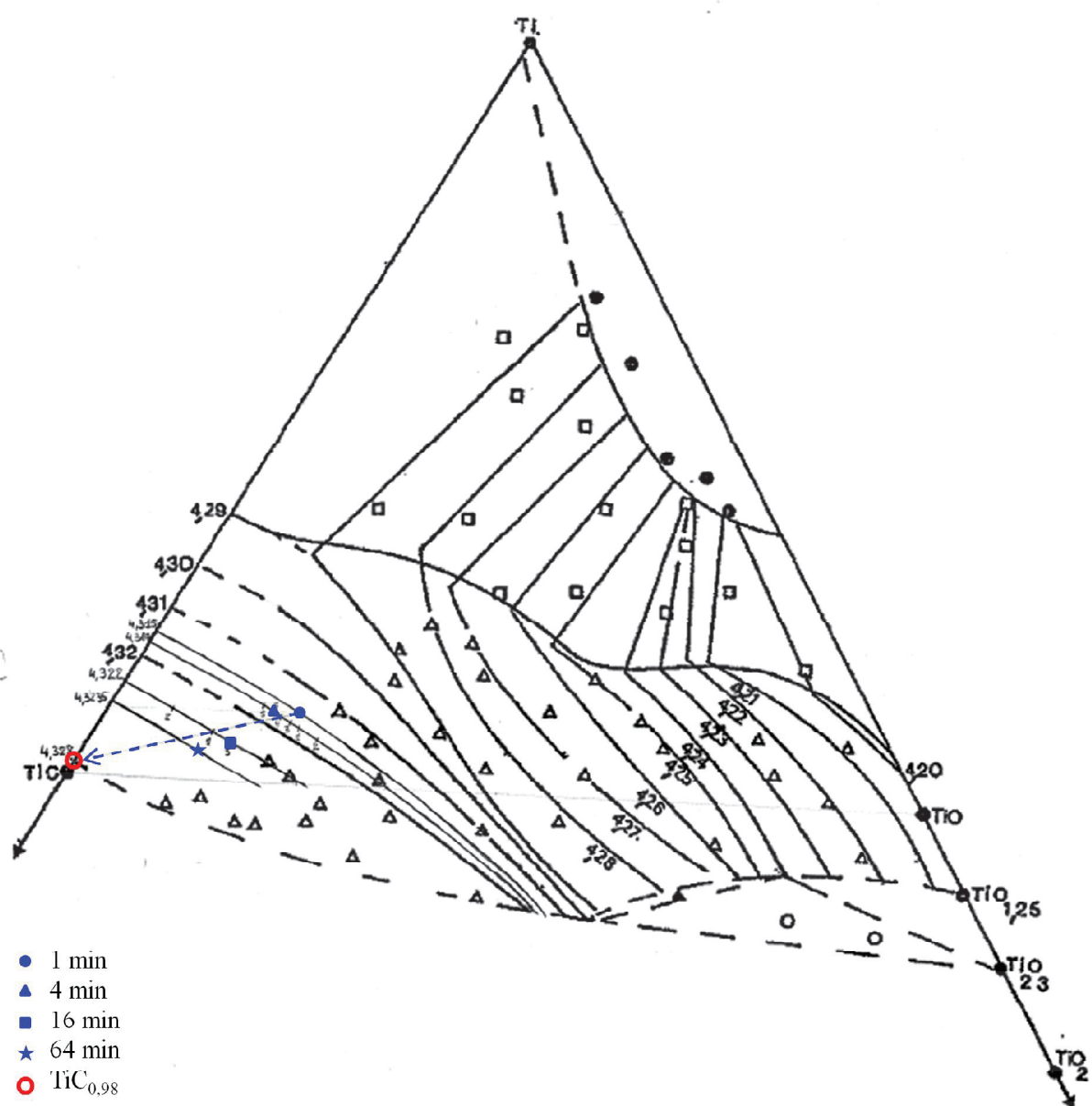
Aux vues des facteurs de qualité obtenus, cet affinement est d'une qualité identique au cas du binaire. L'introduction de l'élément O, dont la teneur a été déterminée, ne change pas la qualité de l'affinement. Néanmoins, la composition obtenue pour la phase B1\_FCC (extraite du composite HK08-001) est cohérente avec la section isotherme du diagramme ternaire Ti-C-O d'après Vicens et Chermant (Cf. **Figure III.20**). Un travail identique a été réalisé sur les diffractogrammes obtenus en DRX pour les résidus extraits des composites traités pendant différents temps à 1000°C. Les compositions sont reportées dans le tableau **Tableau III.7** ci-dessous ainsi que sur la section isotherme du ternaire Ti-C-O de Vicens et al. sur la **Figure III.20**, cela nous permet de suivre l'évolution de la composition de la phase B1\_FCC. L'évolution du paramètre de maille de cette phase est reportée sur la **Figure III.21**.

**Tableau III.7 :** Composition de la phase B1\_FCC (composites de référence HK08 traités à 1000°C).

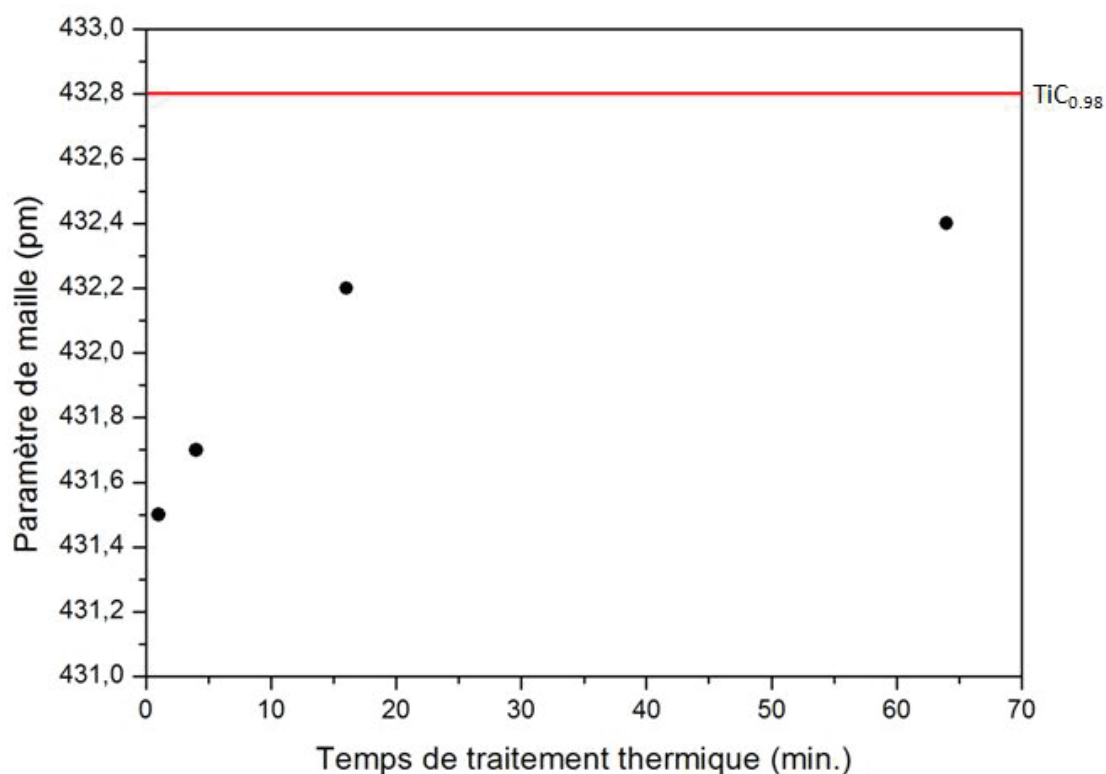
Composites	T.T. (min)	Paramètre de maille (pm)	Occupation des sites Ti (sur une base 0,02083)		Occupation sites C (sur une base 0,02083)			Teneur (at.%)		
			Ti	Lacunes	C	O	Lacunes	Ti	C	O
HK08-001	1	431,5	0,0204(2)*	0,0004(2)	0,0126(2)	0,0041(2)	0,0041(2)	55,0(8)	34,0(7)	11,0(6)
HK08-002	4	431,7			0,0133(2)	0,0035(2)	0,0040(2)	54,8(8)	35,7(7)	9,5(6)
HK08-003	16	432,2			0,0153(2)	0,0031(2)	0,0024(2)	52,6(8)	39,4(7)	8,0(5)
HK08-004	64	432,4			0,0164(2)	0,0024(2)	0,0021(2)	52,0(8)	41,6(7)	6,5(5)

\*Erreur absolue calculée à partir d'une erreur relative de 3 % sur la valeur du taux d'occupation des sites atomiques :

Pour exemple, le taux d'occupation des sites Ti est de  $0,0204 \pm 0,0002$ . L'incertitude sur le dernier digit, dans les tableaux de ce chapitre, sera indiquée entre parenthèses comme ceci 0,0204(2).



**Figure III.20 :** Composition de la phase B1\_FCC déterminée par affinement Rietveld sur les particules de renfort extraites du composite, en fonction du temps de traitement thermique à 1000°C. Les compositions sont reportées sur l'isotherme à 1500°C reporté par Vicens et al. illustrant l'étendue du domaine de solution solide ainsi que les courbes d'isoparamètre de maille [Vic72].



**Figure III.21 :** Evolution du paramètre de maille de la phase B1\_FCC au cours d'un traitement thermique à 1000°C. La limite supérieure à 432,8 pm correspond au paramètre choisi comme référence pour la composition binaire  $\text{TiC}_{0.98}$ .

Les résultats des affinements Rietveld sur les résidus solides de dissolution des composites obtenus à 1000°C après différents temps de traitements thermiques (**Tableau III.8**) sont utilisés pour déterminer l'évolution de la proportion des phases en fonction du temps de traitement thermique. Suivant la même démarche que pour le composite Al-34wt.%TiC (Cf. **Tableau III.2**) présenté au début de ce chapitre, les proportions des phases B1\_FCC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Carbone dans le composite sont déduites des proportions de phases obtenues dans le résidu solide, connaissant la masse de composite initiale dissoute. Les calculs et résultats sont présentés dans le **Tableau III.9**. On peut en conclure qu'il n'y a pas d'évolution de la quantité des phases dans le composite en fonction du temps. Dès 1min de traitement thermique, la teneur en phase B1\_FCC (renfort  $\text{TiC}_z$ ) dans le composite est estimé à 45 wt%, ce qui reste très proche de la valeur théorique attendue pour cette composition (~42 wt%). Aux incertitudes de mesure près, cette valeur reste constante quel que soit le temps de traitement thermique. Ceci nous permet de conclure que la réaction entre les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C est extrêmement rapide, et qu'elle peut être considérée comme complète après seulement 1 min de traitement à 1000°C.

**Tableau III.8** : Fraction des phases dans les résidus solides issus de la dissolution des composites formés après traitement thermique à 1000°C pour différents temps de synthèse.

Composites	T.T. (min)	TiC				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Carbone			Coefficients d'affinement globaux			
		%DRX	Std. Dev.	Rb/Rf		%DRX	Std. Dev.	Rb/Rf		%DRX	Std. Dev.	Rb/Rf	Rp	Rwp	Rexp	Chi2
HK08-001	1	96,1	0,3	3,63/1,78		3,2	0,2	17,9/15,4		0,7	0,2	13,5/15,0	12,6	11,1	2,67	17,4
HK08-002	4	95,3	0,3	3,89/2,06		4,2	0,2	13,7/10,7		0,6	0,2	27,5/24,9	11,2	10,8	2,57	17,65
HK08-003	16	97,3	0,3	3,90/2,25		2,2	0,2	22,7/18,0		0,5	0,2	51,4/57,1	10,9	10,8	2,57	17,64
HK08-004	64	98,0	0,3	3,22/1,86		2,0	0,2	30,1/21,6		Non détecté	-	-	10,3	9,95	2,43	16,85

**Tableau III.9 :** Fraction des phases dans les composites formés après traitement thermique à 1000°C pour différents temps de synthèse.

Composites	T.T. (min)	Masse de composite (mg)	Masse de résidu après dissolution (mg)	TiC			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Carbone		
				%DRX	Masse de TiC calculée (mg) <sup>a</sup>	wt.%TiC dans le composite <sup>b</sup>	%DRX	Masse de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calculée (mg) <sup>c</sup>	wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le composite <sup>d</sup>	%DRX	Masse de C calculée (mg) <sup>e</sup>	wt.%C dans le composite <sup>f</sup>
HK08-001	1	263.10	123.62	96.1	118.76	<b>45.14</b>	3.2	3.93	<b>1.49</b>	0.7	0.93	<b>0.35</b>
HK08-002	4	259.45	111.29	95.3	106.04	<b>40.87</b>	4.2	4.65	<b>1.79</b>	0.6	0.60	<b>0.23</b>
HK08-003	16	263.06	98.29	97.3	95.66	<b>36.37</b>	2.2	2.18	<b>0.83</b>	0.5	0.44	<b>0.17</b>
HK08-004	64	260.05	105.69	98.0	103.60	<b>39.84</b>	2.0	2.10	<b>0.80</b>	Non détecté	-	-

<sup>a</sup> Masse de TiC calculée = %TiC\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

<sup>b</sup> wt%TiC dans le composite = Masse de TiC calculée / Masse de composite.

<sup>c</sup> Masse de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculée = %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

<sup>d</sup> wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le composite = Masse de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculée / Masse de composite.

<sup>e</sup> Masse of C calculée = %C\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

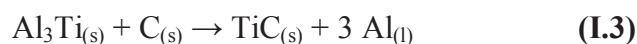
<sup>f</sup> wt%C dans le composite = Masse of C calculée / Masse de composite.



L'étude de l'influence du temps de traitement thermique lors la réaction entre les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C, a mis en évidence deux phénomènes. D'une part, la synthèse du composite est extrêmement rapide, la réaction pouvant être considérée comme quasiment complète au bout d'une minute de traitement. D'autre part, une fois le composite formé, l'évolution de la microstructure, illustrée par l'évolution de la taille des particules de renfort, est lente (Cf. **Figure III.16**). De plus, une étude approfondie de la phase de renfort B1\_FCC a montré que sa composition se situe dans un système ternaire Ti-C-O avec une composition non stœchiométrique. Cette étude tend également à démontrer que la composition de la phase B1\_FCC, initialement riche en O (9,8 at.%, **Tableau III.7**) évolue pour tendre vers une composition proche de  $\text{TiC}_{0,98}$  (Cf. **Figure III.20**).

### 4- Influence de la température

Lors de l'étude de l'influence du temps, la température de traitement thermique a été fixée à 1000°C. Il s'agit de la température initialement retenue pour la synthèse du composite Al-34wt.%TiC. L'étape suivante dans l'étude du PRMMC porte sur l'influence de la température sur la réaction de formation (cinétique, microstructure, etc.). Etant donné que la réaction entre les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C est complète au bout d'une minute de traitement thermique à 1000°C, il est nécessaire d'abaisser cette température afin de ralentir la cinétique de réaction et ainsi apporter, peut être, de nouveaux éléments dans la compréhension du mécanisme de formation. Les produits de la réaction **(I.3)** ci-dessous Al et TiC sont estimés pouvoir être à l'équilibre pour des températures supérieures à 812°C [Via90] :

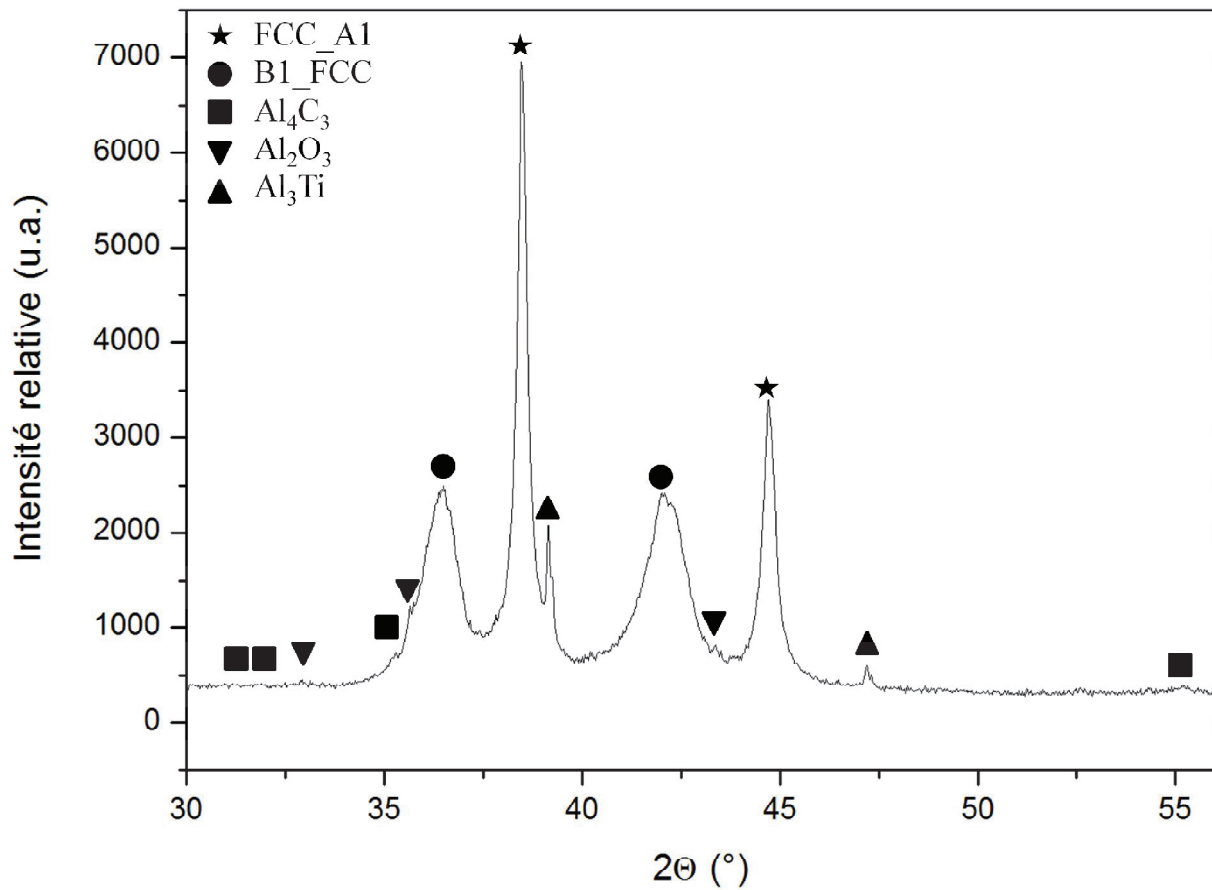


Notre choix s'est donc porté sur la valeur de 900°C, intermédiaire entre 812°C et 1000°C. Pour réaliser une analyse complète et inclure le facteur temps comme sur les traitements à 1000°C, nous avons réalisé les traitements thermiques à des temps de 20 secondes, 1, 4, 16 et 64 minutes (Cf. **Tableau III.10**). Les PRMMC de composition Al-42wt.%TiC sont synthétisés à partir du compact de poudre  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C réalisé au CEA Saclay (Ref. HK08).

**Tableau III.10** : Références des composites synthétisés à 900°C.

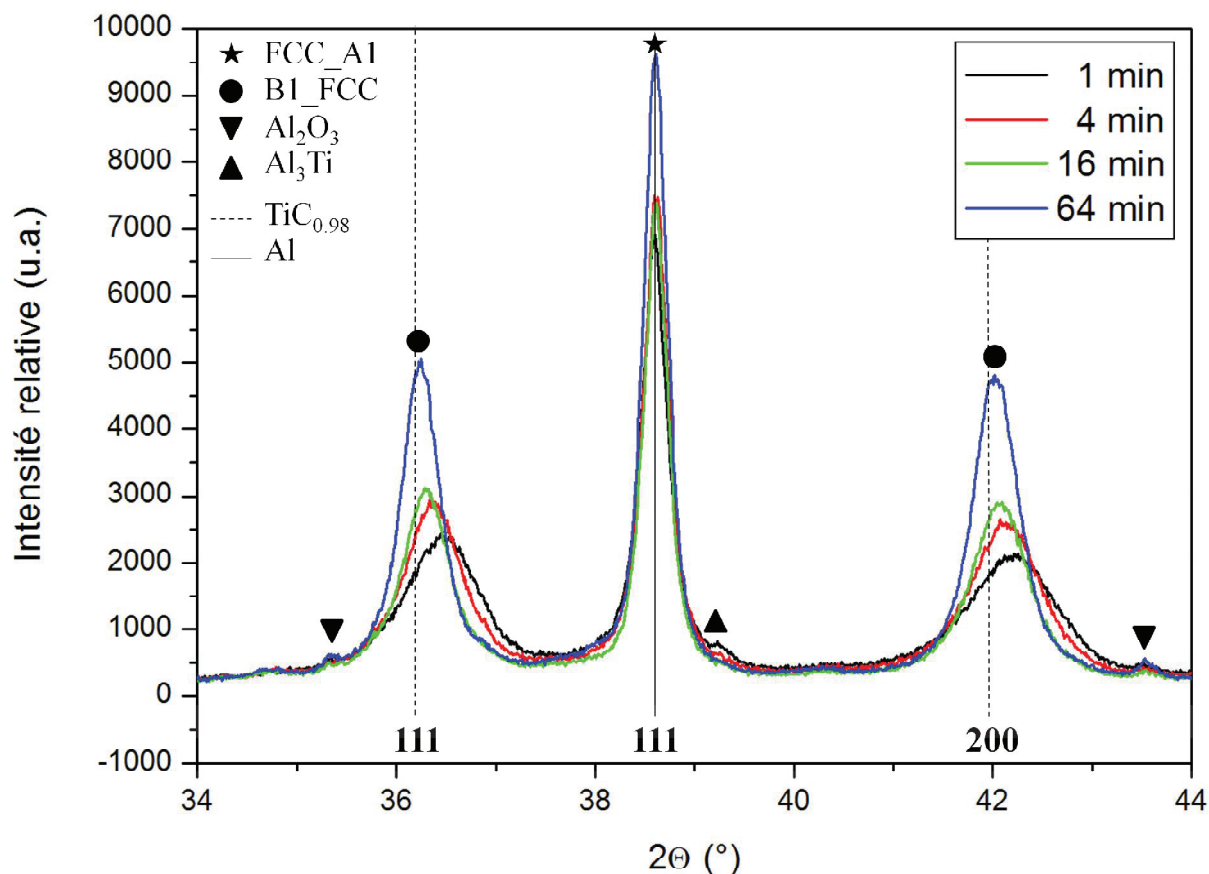
Référence	Temps de traitement
HK08-005	1 min.
HK08-006	4 min.
HK08-007	16 min.
HK08-008	64 min.
HK08-009	20 sec.

La caractérisation en DRX (Cf. **Figure III.22**, diffractogramme du composite HK08-009, T.T. 900°C-20 sec) a permis de confirmer la formation des deux principales phases du PRMMC Al-TiC, c'est-à-dire la matrice, phase FCC\_A1, et la phase de renfort B1\_FCC comme dans le cas des traitements thermiques à 1000°C. De même, on retrouve les phases secondaires  $Al_4C_3$  et  $Al_2O_3$ . Néanmoins, à la différence des traitements thermiques à 1000°C, on note la présence des deux précurseurs  $Al_3Ti$  et C pour les 4 temps de traitement les plus courts. Après 64 minutes, les précurseurs semblent être entièrement consommés ou en quantité inférieure à la limite de détection des phases en DRX qui est de 1 wt.%. Ces observations sont confirmées par les analyses EDX réalisées lors de la caractérisation au MEB.



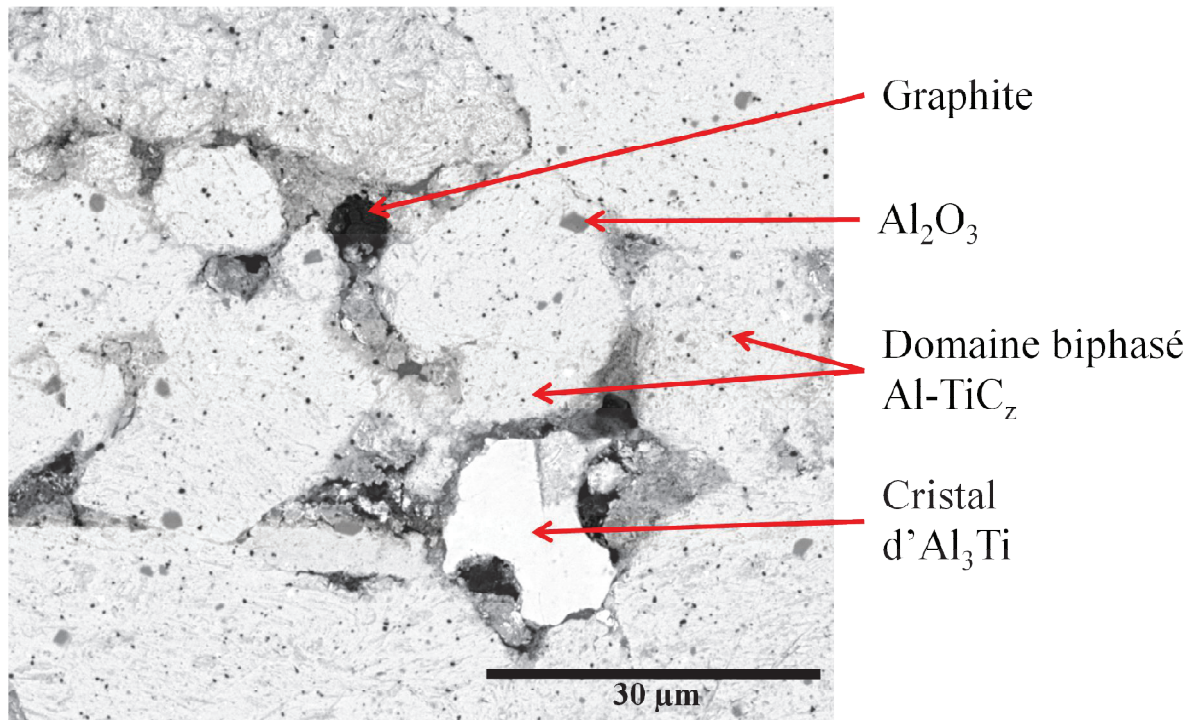
**Figure III.22 :** Diffractogramme du composite  $Al_3Ti + C$  traité pendant 20 secondes à  $900^\circ C$  (Réf. HK08-009).

Concernant l'évolution des pics caractéristiques de la phase renfort B1\_FCC (Cf. **Figure III.23**), on observe un décalage en  $2\theta$  de leur position vers les bas angles au cours du temps. En utilisant la phase alumine comme étalon interne, on attribut ce décalage à l'évolution du paramètre de maille de la phase B1\_FCC. De plus, les pics s'affinent significativement entre 1 minute et 16 minutes de traitement, ce qui est le signe d'une augmentation de la taille des cristallites. Ces observations doivent être confirmées en caractérisant en DRX le solide résiduel après hydrolyse.



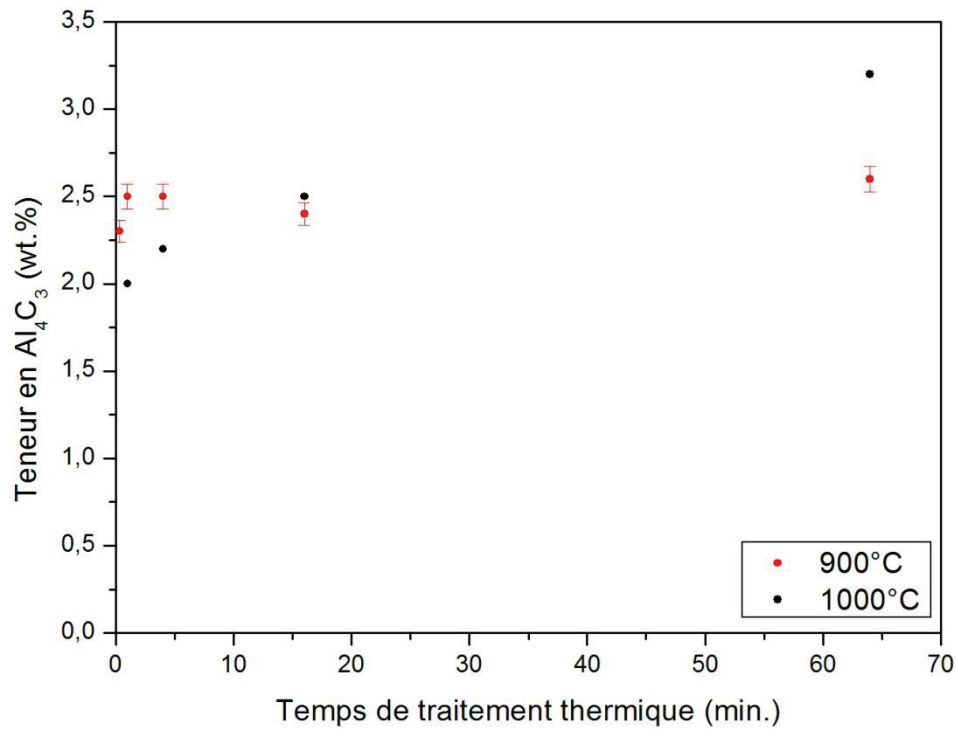
**Figure III.23 :** Evolution des pics 111 et 200 de la phase B1\_FCC dans le composite Al<sub>3</sub>Ti + C aux différents temps de traitements à 900°C (Réf. HK08-005, 006, 007 et 008).

La microstructure générale de ces échantillons est similaire à celles observées précédemment sur les composites issus du traitement à 1000°C. On observe majoritairement des domaines composés d'une phase FCC\_Al renforcée par des particules nanométriques de B1\_FCC (Cf. **Figure III.24**). On note aussi la présence des précurseurs Al<sub>3</sub>Ti et C pour les échantillons traités de 1 à 16 minutes mais pas pour 64 minutes. En MEB, en électrons rétrodiffusés, l'Al<sub>3</sub>Ti se présente sous la forme de cristaux blancs et le graphite sous forme de cristaux noirs. De même, la caractérisation en MEB du composite traité 20 seconde montre une microstructure identique aux précédentes et la présence des deux précurseurs, partiellement consommés et en plus grande quantité sur l'échantillon observé. Ces résultats viennent confirmer l'identification de phases faite suite à la caractérisation de l'échantillon en DRX.



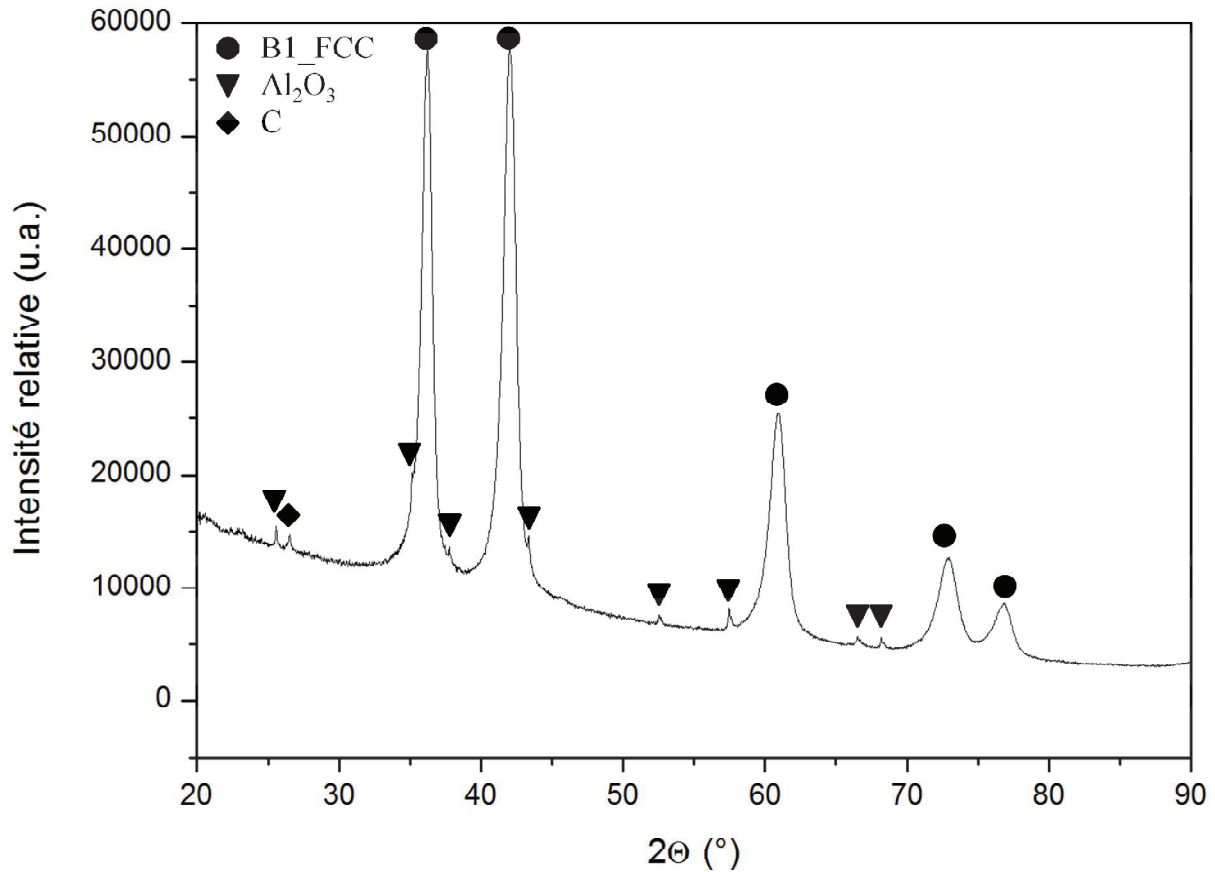
**Figure III.24 :** Vue générale de la microstructure du composite HK08-005 traité à 900°C – 1 min.

L'analyse chimique dissociée sur des échantillons issus du traitement du compact de poudres HK08 à 900°C a permis, d'une part, de quantifier la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  avec précision et, d'autre part, de procéder à la caractérisation du solide résiduel après dissolution acide de la matrice Al. Des prélèvements de gaz ont été effectués suite à l'hydrolyse des 4 échantillons et analysés en  $\mu\text{GC}$ . Cela a permis de doser le  $\text{CH}_4$  présent et de déterminer ainsi la teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . L'évolution du taux d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  est représentée sur la **Figure III.25**, cette teneur est stable. Elle est de l'ordre de  $2,3 \pm 0,2$  wt.% pour le temps le plus court (20 secondes) et de l'ordre de  $2,5 \pm 0,2$  wt.% pour les autres temps. Nous avons vu précédemment, qu'à une température de 1000°C, le taux d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  est compris entre  $2,0 \pm 0,2$  wt.% pour 1 minute de traitement et  $3,2 \pm 0,2$  wt.% au bout de 64 minutes. A 900°C, le taux de carbure est donc faible et n'évolue que très peu au cours du temps.



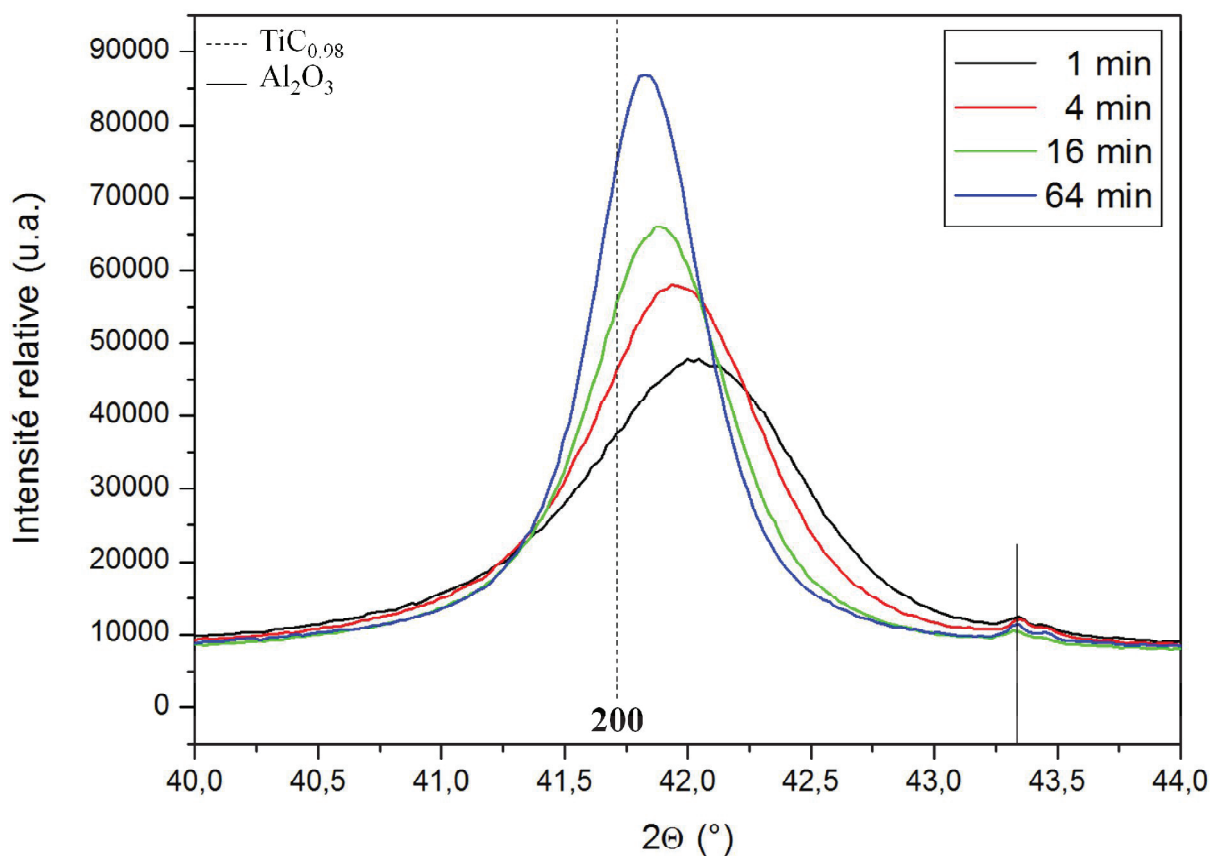
**Figure III.25 :** Evolution des taux de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dans le composite Al-TiC en fonction du temps et de la température de traitement thermique.

La caractérisation du solide résiduel extrait des composites synthétisés à 900°C (Cf. **Figure III.26**) confirme la présence de la phase B1\_FCC, phase majoritaire, ainsi que de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , phase secondaire. L'un des précurseurs, le graphite, est présent en quantité suffisante pour être détecté (sauf dans le cas du traitement thermique de 64 minutes). Concernant le second précurseur  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , il est dissout lors de l'attaque acide des échantillons massifs.



**Figure III.26 :** Diffractogramme du résidu solide obtenu après dissolution sélective acide d'un compact  $\text{Al}_3\text{Ti-C}$  traité à  $900^\circ\text{C}$  pendant 1 minute (Réf. HK08-005).

L'évolution des principaux pics de la phase B1\_FCC (Cf. **Figure III.27**) au cours du temps est en accord avec les observations faites sur les échantillons massifs. On observe un affinement de ces pics ainsi qu'un décalage de leur position en  $2\theta$  vers les bas angles. L'affinement Rietveld a permis de déterminer le paramètre de maille de cette phase ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) dont on attribue entièrement la diminution à l'augmentation de la taille des cristallites (Cf. **Tableau III.11**). Une étude granulométrique sur les images obtenues suite à une caractérisation au MEB a permis d'obtenir la distribution en taille des particules de renfort. La taille moyenne des particules en fonction du temps de traitement thermique est reportée dans le tableau ci-dessous.



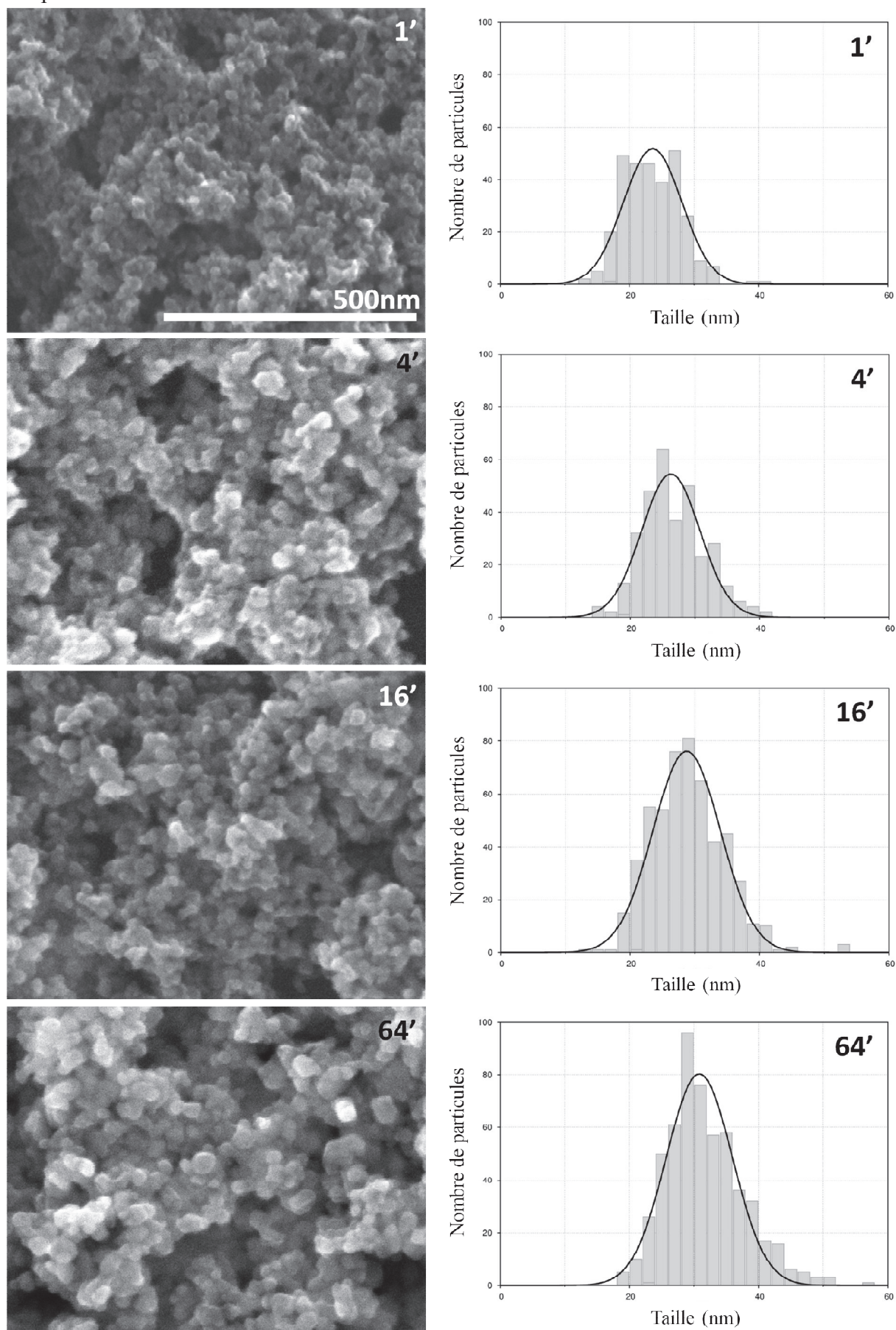
**Figure III.27 :** Diffractogrammes comparés des résidus solides obtenus après dissolution sélective acide des compacts  $\text{Al}_3\text{Ti-C}$  traités à  $900^\circ\text{C}$  pendant 1, 4, 16 et 64 minutes.

**Tableau III.11 :** Données issues de la caractérisation des composites HK08 traités à  $900^\circ\text{C}$ .

Référence	Temps	wt.% $\text{Al}_4\text{C}_3$	Phase B1_FCC extraite		
			a (pm)	Taille cristallites (nm)	Taille moyenne particules (nm)
HK08-009	20 sec	2,3	429,9	6	-
HK08-005	1 min	2,5	430,1	7	23
HK08-006	4 min	2,5	430,7	9	26
HK08-007	16 min	2,4	431,3	11	28
HK08-008	64 min	2,6	431,7	15	31

La **Figure III.28** présente une image MEB représentative pour les renforts à chacun des temps de traitement à  $900^\circ\text{C}$ . Les images sont à la même échelle, ce qui permet d'observer l'évolution de la taille des particules. Ces images sont accompagnées des données concernant la distribution en taille.



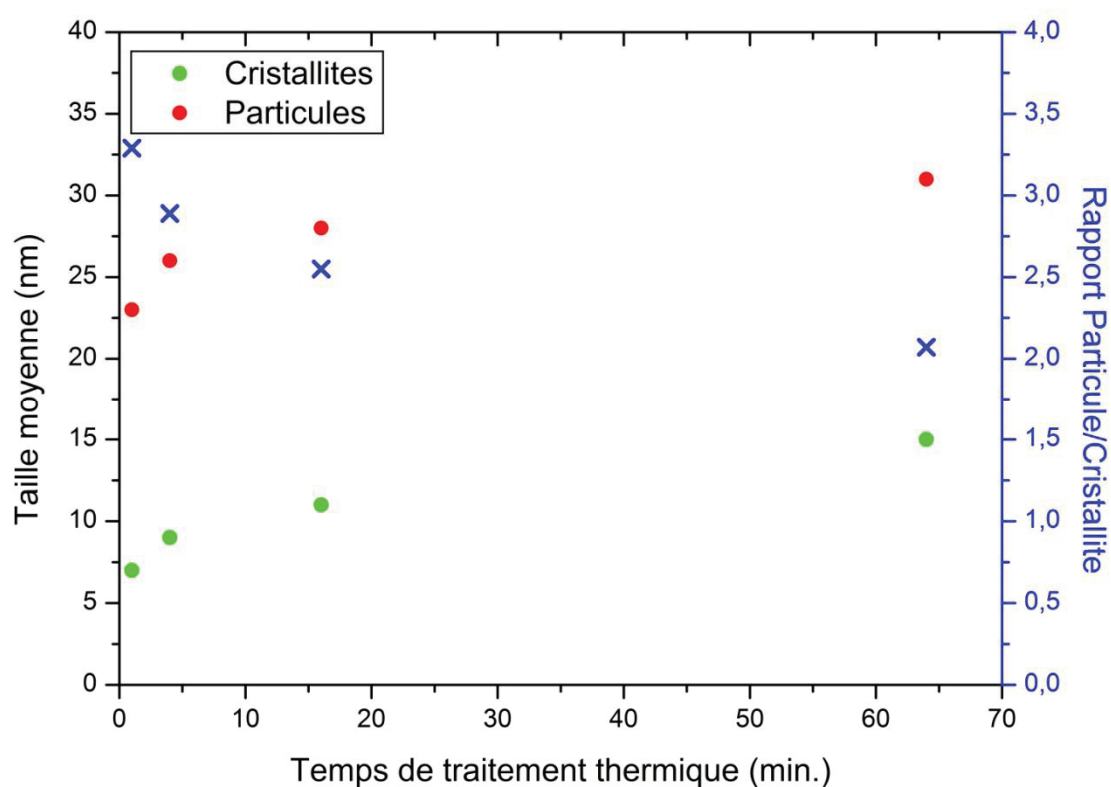


**Figure III.28 :** Vues MEB des particules de renfort extrait (T.T. 900°C) / Distribution en taille des particules de renfort, résultats obtenus à partir de l'observation de la phase solide résiduelle extraite au MEB.

La distribution en taille est modélisée à partir d'une loi normale. Les valeurs de la taille moyenne ( $\mu$ ) et de la variance ( $\sigma$ ) sont reportées dans le **Tableau III.12** pour chacun des temps de traitement thermique. Ce tableau donne aussi les valeurs des coefficients de dissymétrie (*skewness*) et d'aplatissement (*kurtosis*).

**Tableau III.12 :** Paramètres et coefficients de la loi normale utilisée pour décrire la distribution en taille des particules de renfort issues des traitements thermiques à 900°C.

Origine du renfort	T.T. (min.)	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	$\mu$ (nm)	$\sigma$ (nm)
HK08-005	1	0,440	3,525	24	5
HK08-006	4	0,361	2,916	26	5
HK08-007	16	0,587	4,099	29	5
HK08-008	64	0,672	3,739	31	5



**Figure III.29 :** Evolution de la taille moyenne des cristallites et des particules de la phase B1\_FCC en fonction du temps de traitement thermique à 900°C.

Pour rappel, la loi normale est associée à une valeur de *kurtosis* de 3 et une valeur de *skewness* de 0. Les valeurs obtenues sur les particules extraites après un traitement thermique

à 900°C permettent donc de conclure que les distributions en taille sont correctement décrites par une loi normale.

Afin de déterminer l'origine de l'évolution des pics de la phase B1\_FCC, les diffractogrammes X, obtenus sur le solide résiduel extrait des 4 composites traités entre 1 et 64 minutes, ont été affinés par la méthode Rietveld. L'objectif est le même que précédemment : obtenir la valeur du paramètre de maille, la proportion des phases, le taux d'occupation des sites cristallins et leurs évolutions dans le temps.

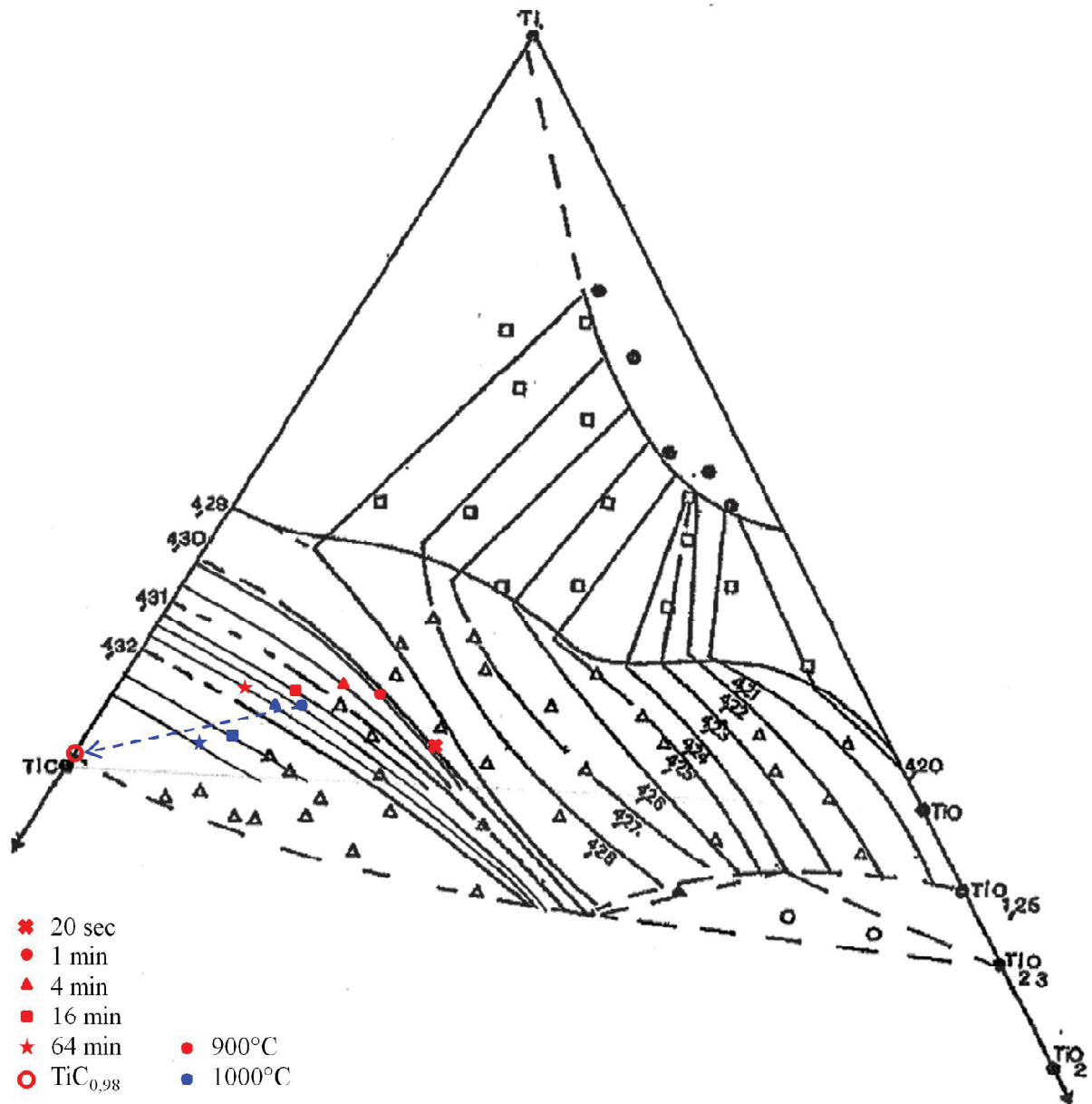
De même que dans le cas des affinements du résidu solide issu des traitements à 1000°C, on émet l'hypothèse que le taux de lacunes sur le premier sous-réseau titane est faible, de l'ordre de 2 %, des affinements avec des taux de lacunes plus élevés n'ont montré aucune influence significative. La relation liant les taux de lacunes entre les sous réseaux 1 (Ti) et 2 (C,O) reste valable. Les affinements nous ont ainsi permis d'obtenir le paramètre de maille ainsi que la composition de la phase B1\_FCC. Les résultats sont reportés dans le **Tableau III.13** ainsi que sur la section isotherme du ternaire Ti-C-O de Vicens et al. [Vic72]. On peut suivre l'évolution de la composition de la phase B1\_FCC dans ce ternaire sur la **Figure III.30**.

Dès 1 minute de traitement thermique, la teneur du composite en phase B1\_FCC est de l'ordre de 42 wt.%, cette valeur correspond à la valeur théorique attendue. Ces résultats (Cf. **Tableau III.15**) nous permettent de conclure qu'il n'y a pas d'évolution de la quantité de phase B1\_FCC dans le temps car la valeur est constante dans le temps, aux incertitudes de mesure près. De même qu'à 1000°C, la synthèse du composite semble donc extrêmement rapide et la réaction peut être considérée comme complète au bout de 1 minute. L'étude de la composition montre que l'on se situe bien dans le système ternaire Ti-C-O avec une composition de la phase B1\_FCC non stœchiométrique. Pour les temps courts, 1 et 4 minutes, cette composition est plus riche en oxygène que ce qui a été observé lors du traitement de 1 minute à 1000°C. Néanmoins, le taux d'oxygène et plus généralement la composition semblent évoluer dans le même sens que lors des traitements à 1000°C. En effet, les teneurs observées pour les temps longs (16 et 64 minutes) à 900°C sont proches des teneurs pour les temps courts à 1000°C. Les résultats tendent donc à démontrer que la composition de la phase B1\_FCC à 900°C évolue de manière similaire et tend à se rapprocher de la composition de la référence  $\text{TiC}_{0.98}$ .

**Tableau III.13 :** Composition de la phase B1\_FCC (composites de référence HK08 traités à 900°C).

Composites	T.T.	Paramètre de maille (pm)	Occupation des sites Ti (sur une base 0,02083)		Occupation sites C (sur une base 0,02083)			Teneur (at.%)		
			Ti	Lacunes	C	O	Lacunes	Ti	C	O
HK08-009	20 sec.	429,9	0,0204(2)*	0,0004(2)	0,0106(2)	0,0077(2)	0,0025(2)	52,7(8)	27,4(7)	19,9(6)
HK08-005	1 min.	430,1			0,0107(2)	0,0054(2)	0,0047(2)	55,9(9)	29,3(7)	14,8(6)
HK08-006	4 min.	430,7			0,0115(2)	0,0044(2)	0,0050(2)	56,2(9)	31,7(7)	12,1(6)
HK08-007	16 min.	431,3			0,0123(2)	0,0038(2)	0,0047(2)	55,9(9)	33,7(7)	10,4(6)
HK08-008	64 min.	431,7			0,0136(2)	0,0025(2)	0,0047(2)	55,9(9)	37,3(7)	6,8(5)

\*Erreur absolue calculée à partir d'une erreur relative de 3 % sur la valeur du taux d'occupation des sites atomiques.

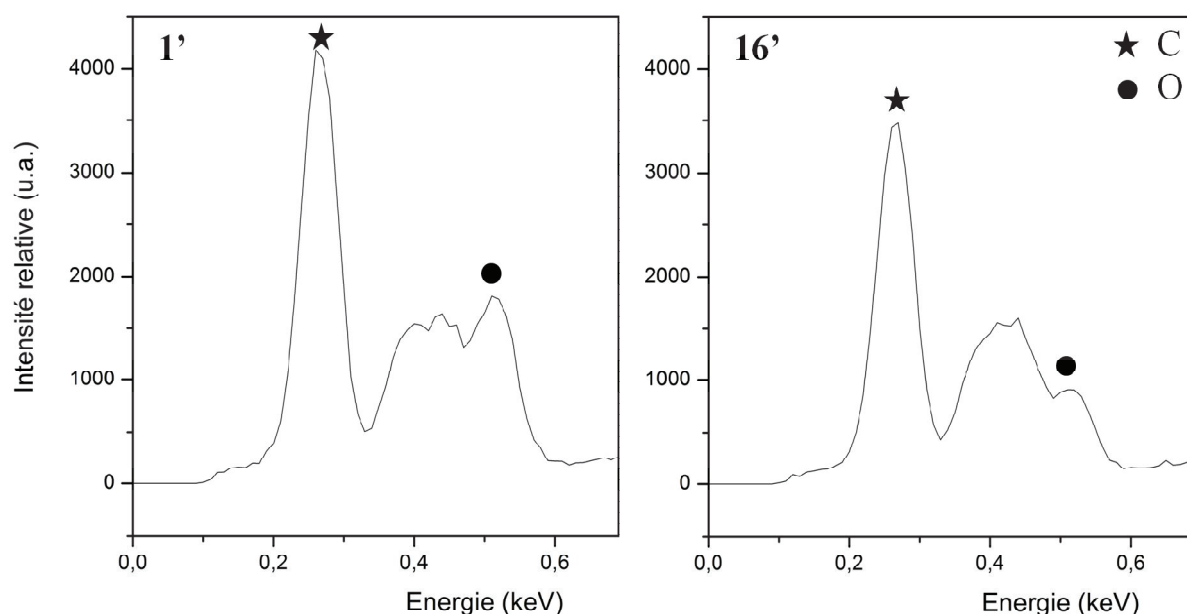


**Figure III.30 :** Composition de la phase B1\_FCC, en fonction du temps de traitement thermique à 900°C, dans le diagramme ternaire Ti-C-O.

Pour appuyer les résultats obtenus par affinement Rietveld, des analyses EDX ont été réalisées sur les phases résiduelles extraites des composites traités à 900°C pendant 1 et 16 minutes, l'objectif est d'évaluer les proportions des éléments présents. Les résultats sont représentés sur la **Figure III.31**. Ces résultats ne sont pas quantitatifs notamment du fait de la présence de carbone de contamination observé lors des analyses. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, on observe une évolution du ratio O/C au cours du temps. Ce ratio est, en moyenne, de l'ordre de 0,31 pour la phase résiduelle issue de HK08-005 (900°C-1 min) et il

diminue à une valeur de 0,19 pour la phase résiduelle issue de HK08-007 (900°C-16 min). A titre comparatif, une analyse EDX sur une poudre de TiC commerciale donne un ratio O/C de l'ordre de 0,1. Cette poudre a été caractérisée par ICP, sa teneur en oxygène est de 0,7 wt.%. Cette évolution qualitative du ratio O/C est en accord avec les résultats obtenus en DRX.

Des analyses complémentaires seraient cependant nécessaires pour obtenir des résultats quantitatifs sur l'évolution du rapport O/C.



**Figure III.31 :** Analyses EDX réalisées sur la phase résiduelle extraite des échantillons HK08-005 (1') et HK08-007 (16') traités à 900°C.

Comme à 1000°C, les résultats des affinements Rietveld sur les résidus solides de dissolution des composites obtenus à 900°C après différents temps de traitements thermiques (**Tableau III.14**) sont utilisés pour déterminer l'évolution de la proportion des phases en fonction du temps de traitement thermique à 900°C. Les calculs et résultats sont présentés dans le **tableau III.15**.



**Tableau III.14 :** Fraction des phases dans les résidus solides issus de la dissolution des composites formés après traitement thermique à 900°C pour différents temps de synthèse.

Composites	T.T.	TiC				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Carbone			Coefficients d'affinement globaux			
		%DRX	Std. Dev.	Rb/Rf	%DRX	Std. Dev.	Rb/Rf	%DRX	Std. Dev.	Rb/Rf	Std. Dev.	Rb/Rf	Rp	Rwp	Rexp	Chi2
HK08-009 <sup>a</sup>	20 sec.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HK08-005	1 min.	97,6	0,4	3,36/1,39	1,7	0,2	10,6/5,76	0,7	0,2	5,4/5,03	0,2	10,3	10,2	10,3	2,4	18,29
HK08-006	4 min.	97,7	0,5	3,66/1,64	1,6	0,2	11,4/5,07	0,6	0,2	12,7/9,65	0,2	12,2	12,0	12,2	2,24	29,51
HK08-007	16 min.	98,2	0,5	3,87/1,62	1,1	0,2	10,5/6,30	0,7	0,2	22,4/17,7	0,2	11,7	11,8	11,7	2,25	26,85
HK08-008 <sup>b</sup>	64 min.	96,1	0,5	4,99/2,08	1,7	0,2	10,6/6,45	0,4	0,2	21,9/21,6	0,2	11,8	11,5	11,8	2,11	31,29

<sup>a</sup> Données DRX non exploitées

<sup>b</sup> Présence de AlN = 1,8(1) wt. %

**Tableau III.15 :** Fraction des phases dans les composites formés après traitement thermique à 900°C pour différents temps de synthèse.

Composites	T. T.	Masse de composite (mg)	TiC			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Carbone		
			Masse de résidu après dissolution (mg)	%DRX	Masse de TiC calculée (mg) <sup>a</sup>	wt.%TiC dans le composite <sup>b</sup>	%DRX	Masse de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calculée (mg) <sup>c</sup>	wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le composite <sup>d</sup>	Masse de C calculée (mg) <sup>e</sup>	wt.%C dans le composite <sup>f</sup>
HK08-009 <sup>g</sup>	20 sec.	251,10	161,87	-	-	-	-	-	-	-	-
HK08-005	1 min.	274,91	118,75	97,6	115,86	<b>42,15</b>	1,7	2,07	<b>0,75</b>	0,82	<b>0,30</b>
HK08-006	4 min.	274,85	130,23	97,7	127,23	<b>46,29</b>	1,7	2,15	<b>0,78</b>	0,83	<b>0,30</b>
HK08-007	16 min.	260,92	108,45	98,2	106,48	<b>40,81</b>	1,1	1,23	<b>0,47</b>	0,75	<b>0,29</b>
HK08-008	64 min.	252,8	104,10	96,1	100,08	<b>39,59</b>	1,7	1,76	<b>0,70</b>	0,36	<b>0,14</b>

<sup>a</sup> Masse de TiC calculée = %TiC\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

<sup>b</sup> wt%TiC dans le composite = Masse de TiC calculée / Masse de composite.

<sup>c</sup> Masse de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculée = %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

<sup>d</sup> wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le composite = Masse de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculée / Masse de composite.

<sup>e</sup> Masse of C calculée = %C\_DRX \* Masse de résidu après dissolution.

<sup>f</sup> wt%C dans le composite = Masse of C calculée / Masse de composite.

<sup>g</sup> Données DRX non exploitées.



Cette étude de l'influence de la température de traitement thermique avait pour principal objectif de ralentir la cinétique lors la réaction entre les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C. De même que pour les traitements à  $1000^\circ\text{C}$ , on constate qu'il n'y a pas d'évolution de la quantité des phases dans le composite en fonction du temps. Au bout de 1 minute de traitement thermique, la teneur en renfort (phase B1\_FCC) dans le composite est estimé à 42,15 wt%, ce qui reste très proche de la valeur théorique attendue pour cette composition ( $\sim 42$  wt%). Aux incertitudes de mesure près, cette valeur reste constante quelque soit le temps de traitement thermique. Ceci nous permet de conclure que la réaction entre les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C est extrêmement rapide, et qu'elle peut être considérée comme complète après seulement 1 min de traitement à  $900^\circ\text{C}$ .

L'affinement réalisé sur le l'échantillon HK08-009 (T.T.  $900^\circ\text{C}$ -20 sec) a permis de déterminer certains paramètres de la phase B1\_FCC. Le paramètre de maille (429,9 pm) est similaire à ce qui a été observé au bout de 1 minute traitement. Concernant la composition, celle-ci est très riche en oxygène (de l'ordre de 20 at.%). Néanmoins, les fractions de phases n'ont pu être obtenues, l'affinement Rietveld réalisé sur cette phase résiduelle ne le permet pas.

La microstructure du composite évolue lentement comme cela est illustré dans la **Figure III.28** qui présente l'évolution de la taille des particules de renfort. L'étude approfondie de la phase de renfort B1\_FCC a montré que, de même que lors des traitements à  $1000^\circ\text{C}$ , sa composition se situe dans un système ternaire Ti-C-O avec une composition non stœchiométrique. Cette étude tend également à démontrer que la composition de la phase B1\_FCC, encore plus riche initialement en O (13 at.% contre 9,8 at.% à  $1000^\circ\text{C}$ , Cf. **Tableaux III.7** et **III.13**), évolue pour tendre vers une composition qui se rapproche de celle de  $\text{TiC}_{0,98}$  (Cf. **Figure III.30**).

### 5- Influence des précurseurs

Lors de cette étude, le choix des précurseurs s'est porté sur l'intermétallique  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , riche en Al, et le graphite pour les raisons évoquées dans le chapitre bibliographie (Cf. **Chapitre I.II.3.d**). En principe d'autres matériaux précurseurs pourraient être envisagés, à partir du moment où ils sont situés de part et d'autre de la conode Al-TiC et qu'ils ne sont pas en

équilibre à la température de traitement thermique. Un essai a donc été envisagé avec un autre aluminure de titane, TiAl, associé au graphite.

Le TiAl a été fournie par l'entreprise Mecachrome et provient de copeaux issus de l'usinage de pièces industrielles. Des essais concluants permettraient de trouver une filière de valorisation de ces copeaux dans la production de matériaux avancés de type PRMMC. Les copeaux subissent tout d'abord un traitement de dégazage ainsi qu'un broyage. La composition exacte de cette matière première est détaillée dans le **Tableau III.16**.

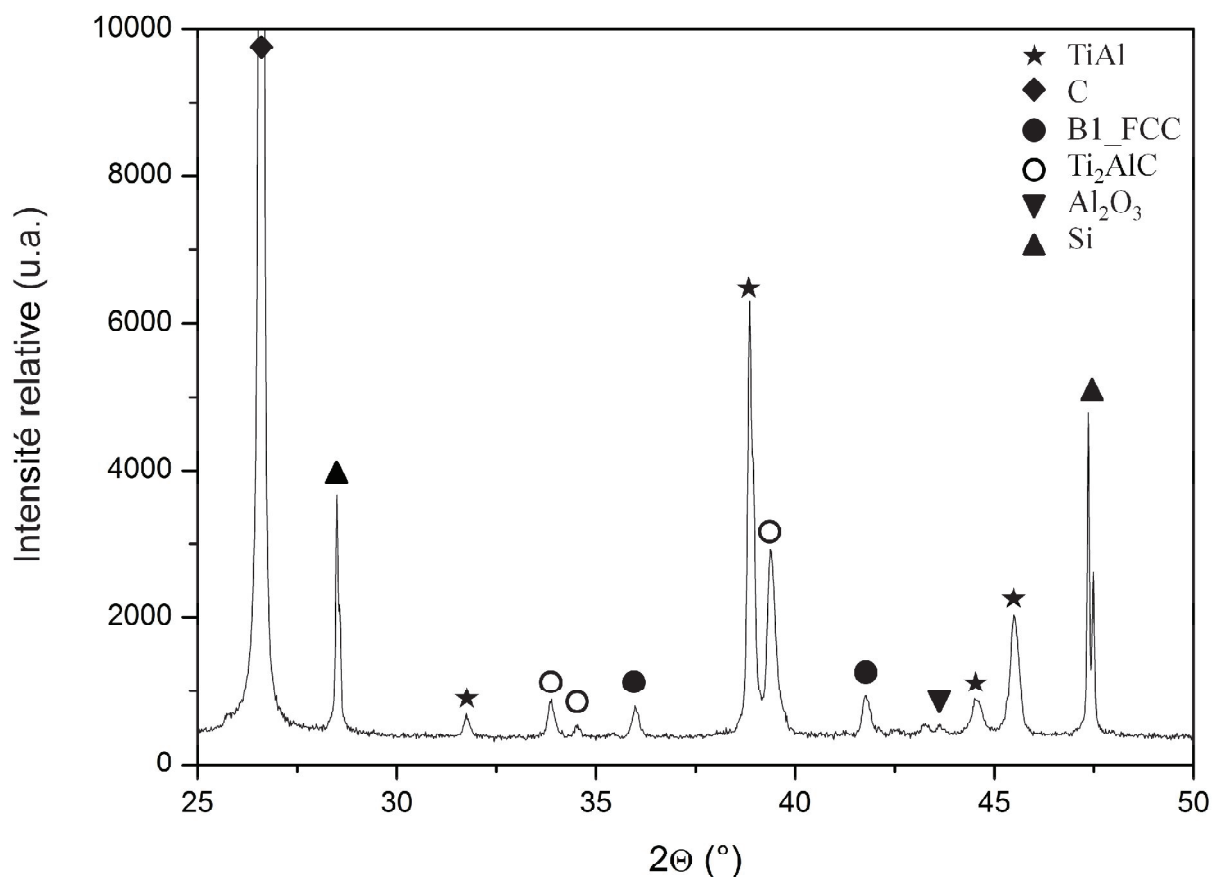
**Tableau III.16** : Composition de la poudre de TiAl fournie par Mecachrome.

Element	Ti	Al	Cr	Nb	C	O <sub>2</sub>
Teneur (wt.%)	59,1	32,3	2,49	4,64	165 ppm	740 ppm
Teneur (at.%)	48,74	47,25	1,89	1,97	500 ppm	900 ppm

Un mélange de poudres TiAl et C a été introduit dans un creuset en graphite puis scellé dans l'objectif de réaliser une synthèse à 1000°C dans le Four Aluminium Liquide (Cf. **Chapitre II.II.1.a**). La température de synthèse est identique au cas du couple de précurseurs Al<sub>3</sub>Ti et C. La première constatation est que l'on n'obtient pas de phase liquide, l'échantillon est resté à l'état de poudre. La caractérisation du mélange de poudre a montré qu'il n'y avait pas eu de réaction entre les précurseurs.

Une seconde synthèse, à une température supérieure, a été réalisée dans le Four de trempe vertical (Cf. **Chapitre II.II.1.b**). Le mélange de poudres TiAl et C a cette fois-ci été traité à 1200°C pendant 15 minutes. De même qu'à 1000°C, la phase liquide ne s'est pas formée.

La caractérisation en DRX du mélange de poudres traité à 1200°C (Cf. **Figure III.32**) montre la présence des précurseurs TiAl et C comme phases majoritaires. Contrairement au traitement thermique à 1000°C, on observe la présence de la phase B1\_FCC. Malgré la formation de cette phase « renfort » du PRMMC, on n'observe pas de traces de la « matrice » (à savoir la solution solide FCC\_Al d'aluminium) ni la présence d'Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Enfin, on observe la présence de la phase Ti<sub>2</sub>AlC ainsi que d'une phase secondaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés par J.C. Viala sur le couple de diffusion semi-infini TiAl-C [Via95]. Lors de cette étude, les traitements thermiques réalisés montrent que, pour ce couple de précurseurs, la réaction amène à la synthèse d'une phase B1\_FCC, sans formation d'une solution solide d'aluminium, ainsi que de la phase Ti<sub>2</sub>AlC.



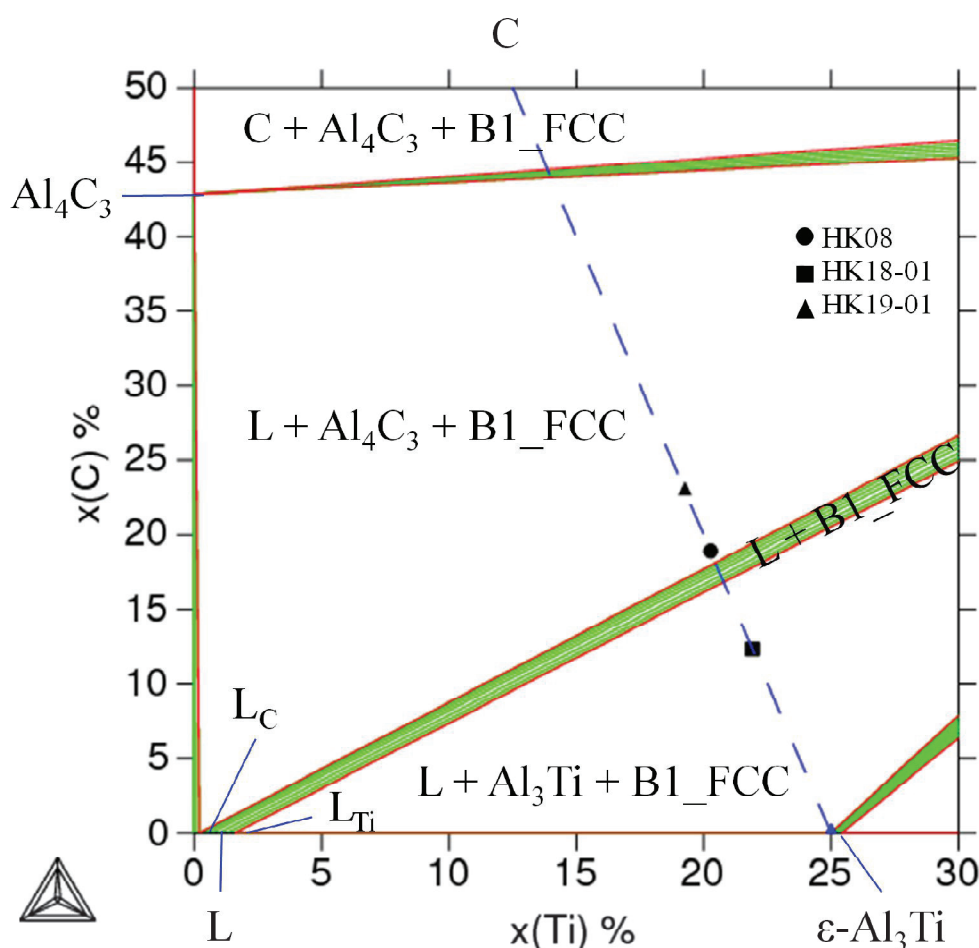
**Figure III.32 :** Diffractogramme sur poudre, avec étalon externe Si, issu du traitement thermique du mélange de poudres TiAl – C (T.T. à 1200°C – 15 min).

#### 6- Recherche de l'équilibre thermodynamique

Les résultats obtenus lors des traitements thermiques des compacts de poudres HK08, synthétisés sur les figures **III.20** et **III.30** montre clairement que la composition de la phase de renfort B1\_FCC évolue au cours du temps. Cette évolution peut correspondre à une évolution du matériau vers un état d'équilibre thermodynamique qui, bien que la réaction entre  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C soit complète, n'est pas encore atteint après 1h à 1000°C. Nous avons donc réalisé des traitements thermiques sur une durée de 430 heures afin d'identifier le plus précisément possible l'état d'équilibre thermodynamique qui est le point d'arrivée des trajectoires d'évolution de la phase B1\_FCC.

Par ailleurs, comme nous l'avons mis en évidence dans la partie bibliographie (Cf. **Chapitre I.III.1.b, Figure I.12**), il existe des désaccords dans la littérature sur des points aussi importants que l'étendue du domaine de composition du carbure  $\text{TiC}_z$  en équilibre avec le liquide aluminium ou encore la solubilité de Al dans le carbure. Afin de répondre à ces deux

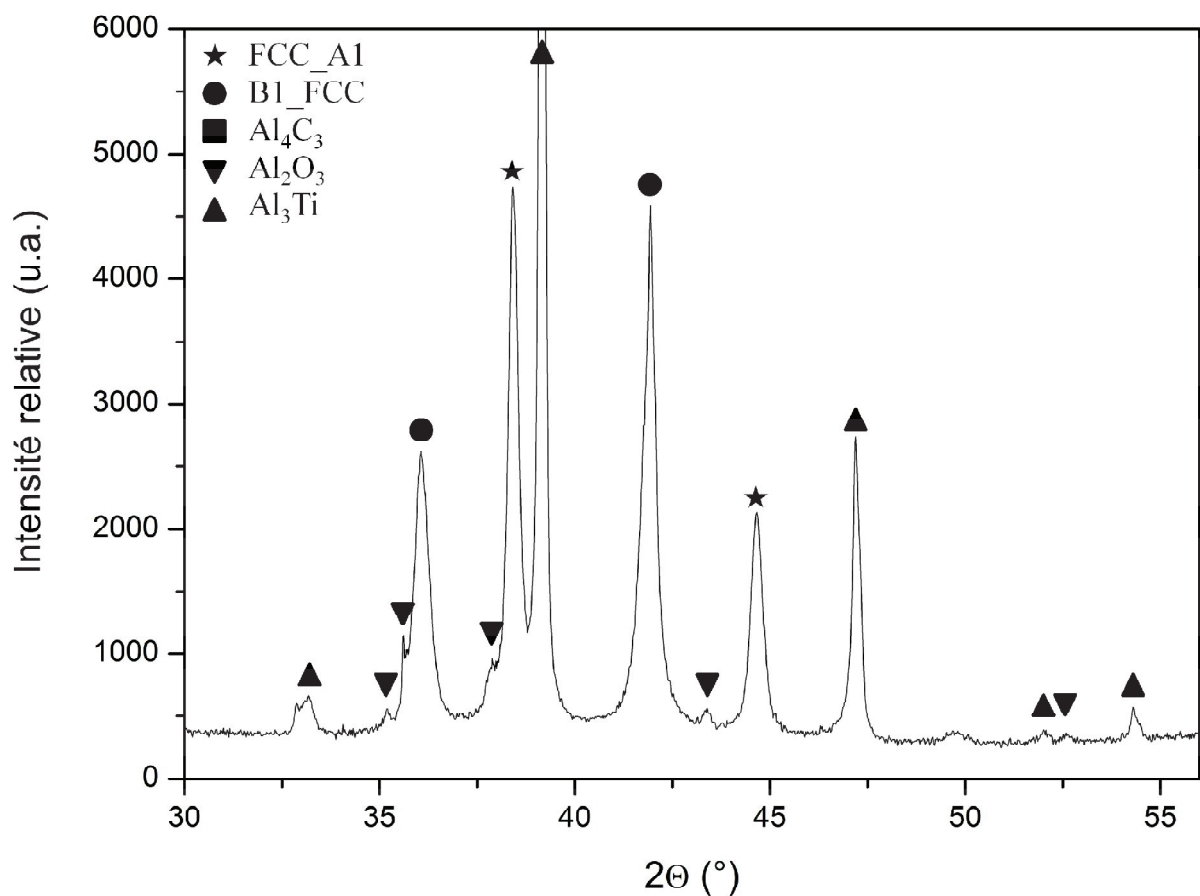
problématiques, identifier le point final de la trajectoire d'évolution du renfort au cours de la synthèse et apporter des éléments sur la nature des équilibres entre phases dans le système ternaire Al-C-Ti, deux nouveaux barreaux de mélanges de poudres  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C ont été synthétisés par le CEA Saclay dans les mêmes conditions que le barreau de référence HK08. La **Figure III.33** représente une section isotherme à  $1000^\circ\text{C}$  du diagramme de phases Al-C-Ti calculée à partir de la banque Thermo-Calc SSOL4. La ligne en pointillé bleu représente la ligne de composition reliant les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C sur laquelle se trouvent les 3 compositions. La composition de référence HK08, utilisée pour cette étude, se situe selon cette isotherme au voisinage du domaine binaire L-B1\_FCC. Les deux autres compositions ont été choisies de manière à être situées nettement de part et d'autre de ce domaine binaire, dans les deux domaines triphasés adjacents. La référence HK18-01 correspond à un mélange  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -5wt.%C et la référence HK19-01 correspond à un mélange  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -10wt.%C.



**Figure III.33 :** Section isotherme à  $1000^\circ\text{C}$  du ternaire Al-C-Ti, calculée à partir de la base de données SSOL4, et points de composition des compacts de poudres  $\text{Al}_3\text{Ti}$  + C de référence HK08, HK18-01 (5 wt.% C) et HK19-01 (10 wt.% C).

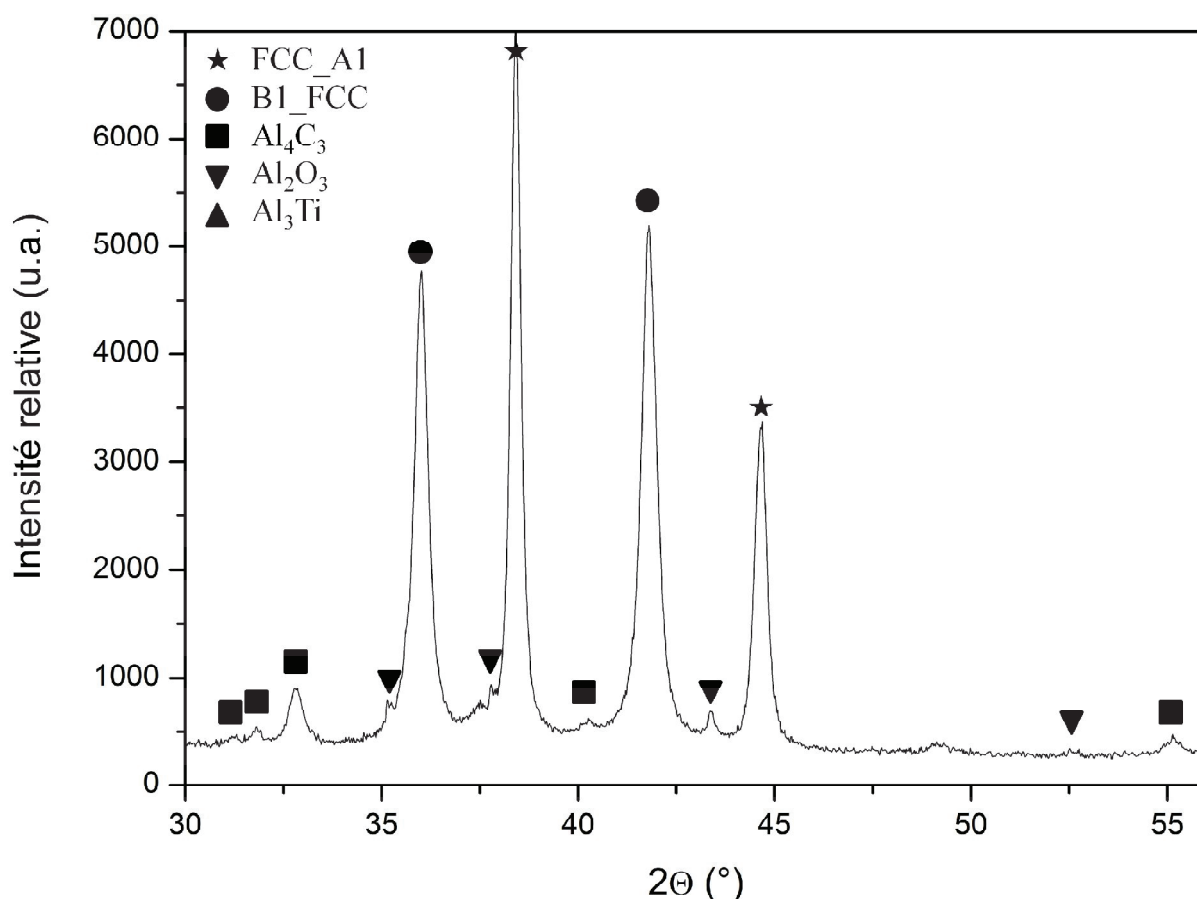
Dans un premier temps, une synthèse dans le Four Aluminium Liquide à 1000°C pendant 4 minutes a été réalisée pour les compositions HK18-01 et HK19-01.

La **Figure III.34** représente le diffractogramme obtenu sur le composite HK18-01 après traitement thermique. Les deux principales phases du PRMMC, la solution solide FCC\_A1 et le renfort B1\_FCC, sont présentes. Concernant les précurseurs, on note uniquement la présence de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , ce qui est cohérent avec une composition initiale où la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  est excédentaire par rapport au mélange stœchiométrique avec le graphite. En phases secondaires, on observe la présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{Al}_4\text{C}_3$  n'apparaissant pas, cela peut signifier soit qu'il n'est pas présent, soit que sa teneur est inférieure à 1 wt.% (seuil de détection en DRX).



**Figure III.34 :** Diffractogramme du composite  $\text{Al}_3\text{Ti} + 5 \text{ wt.\% C}$  (Réf. HK18-01, T.T. 1000°C – 4 min).

De même, pour l'échantillon de référence HK19-01, la caractérisation en DRX (Cf. **Figure III.35**) confirme la présence des deux phases du PRMMC et l'absence des pics caractéristiques des précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C. On note la présence de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dont l'intensité des pics laisse supposer que sa teneur est relativement importante ainsi que de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

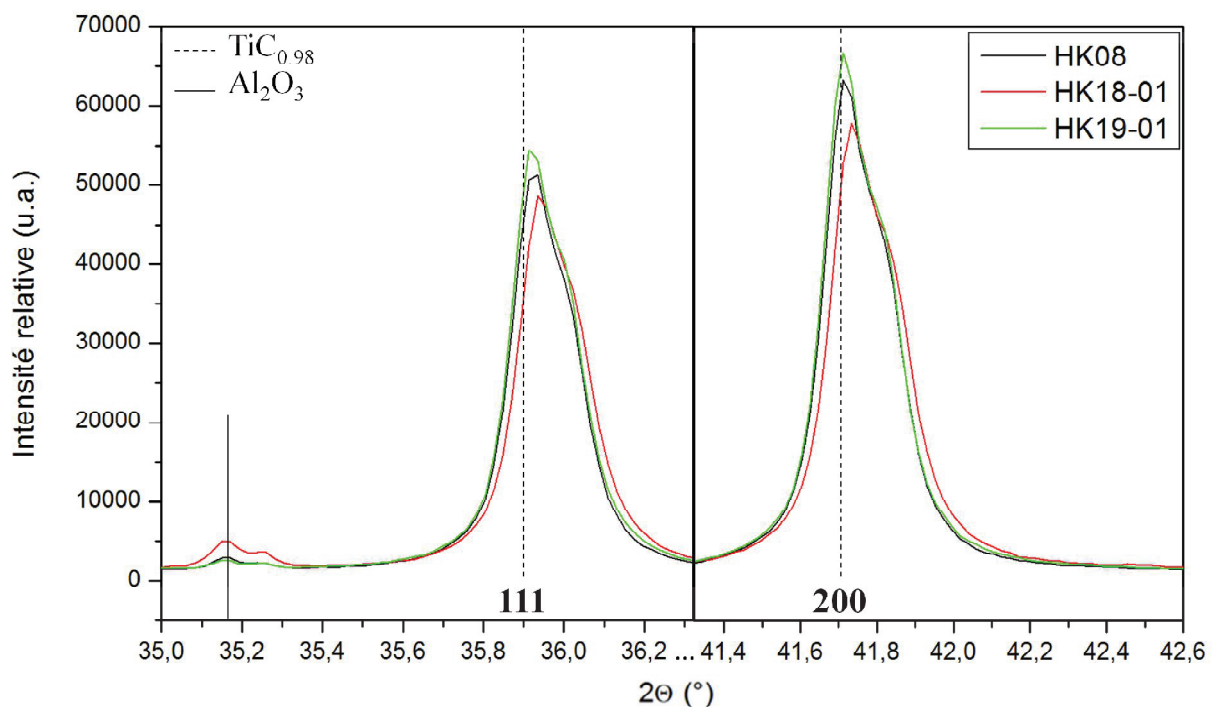


**Figure III.35 :** Diffractogramme du composite  $\text{Al}_3\text{Ti} + 10 \text{ wt.\% C}$  (Réf. HK19-01, T.T.  $1000^\circ\text{C} - 4 \text{ min}$ ).

La faisabilité du PRMMC étant confirmée pour les compositions appauvries ou enrichies en C, un traitement thermique « long » (430 heures) a été réalisé à une température de  $900^\circ\text{C}$ . Le traitement a été réalisé sur chacune des trois compositions HK08, HK18-01 et HK19-01. A cette température, nous avons vu que la synthèse du composite était rapide (de l'ordre de quelques minutes). L'objectif avec ce traitement long est d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique dans le système Al-C-Ti pour chacune de ces compositions.

La quantification de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , réalisée par analyse chimique dissociée, dans ces échantillons traités 430 heures à  $900^\circ\text{C}$  évolue de 0,1 wt.% pour la composition HK18-01, pauvre en C (5 wt.%), à 9,8 wt.% pour la composition HK19-01, riche en C (10 wt.%). Sa valeur est de 3,4 wt.% pour la composition HK08, c'est à dire similaire aux teneurs observées lors des traitements thermiques à  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  (Cf. figures III.13 et III.25).

Les résidus solides extraits des 3 composites ont été caractérisés en DRX (Cf. **Figure III.36**). Dans un premier temps, une identification des phases a permis de confirmer la présence du renfort B1\_FCC, phase majoritaire, ainsi que de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , phase secondaire. On observe que, malgré une variation de la teneur en C des compositions initiales, les phases B1\_FCC obtenues pour chacune des 3 compositions semblent relativement proches avec notamment des paramètres de maille qui ne diffèrent que par moins de 0,5 pm (Cf. **Tableau III.17**). Si l'on se réfère à la section isotherme à 1000°C du ternaire Al-C-Ti avec ces 3 points de composition (Cf. **Figure III.33**), les compositions HK08 et HK19-01 (riche en C) sont situées dans le triangle Al- $\text{Al}_4\text{C}_3$ -TiC. Le fait que le renfort B1\_FCC ait le même paramètre de maille pour ces deux compositions est logique. La composition HK18-01 (appauvrie en C) est quant à elle dans le triangle Al- $\text{Al}_3\text{Ti}$ -TiC, mais le paramètre de maille du renfort B1\_FCC ne diffère que de 0,3 pm au maximum de celui des 2 autres compositions.



**Figure III.36** : Diffractogrammes des résidus solides (pics 111 et 200 de la phase B1\_FCC) obtenus après dissolution sélective acide des échantillons HK08, HK18-01 et HK19-01 traités à 900°C pendant 430 heures.

**Tableau III.17 :** Données issues de la caractérisation des composites HK08, HK18-01 et HK19-01 traités à 900°C – 430 heures.

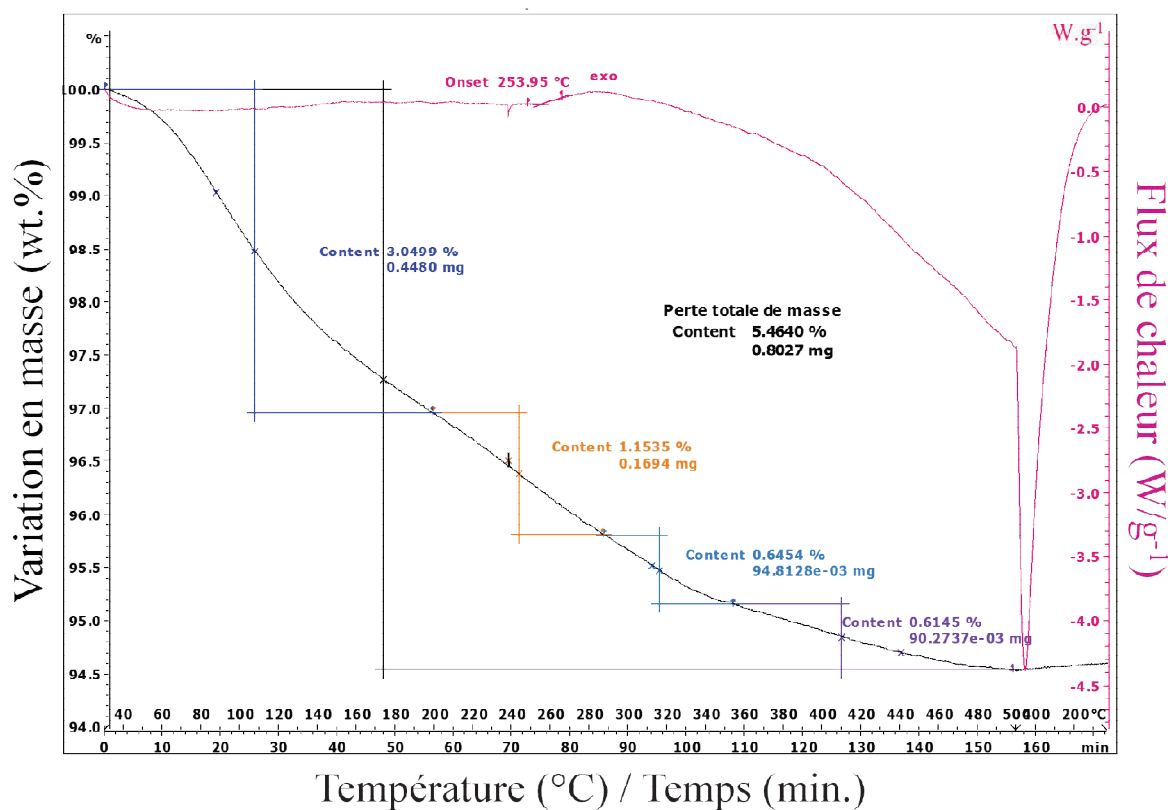
Référence	wt.% C	wt.% Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Phase B1_FCC extraite	
			a (pm)	Taille cristallites (nm)
HK08	8,5	3,4	432,7	95
HK18-01	5,0	0,1	432,5	77
HK19-01	10,0	9,8	432,8	92

Les affinements Rietveld ont permis de confirmer que, quelle que soit la teneur initiale en C dans le mélange précurseur, à l'équilibre, la phase B1\_FCC a un paramètre de maille très proche du TiC<sub>0,98</sub> de référence dont le paramètre de maille est de 432,8 pm (Cf. **Tableau III.17**). La différence que l'on observe pour la valeur du paramètre de maille entre le traitement thermique de 64 minutes (431,7 pm, Cf. **Tableau III.11**) et 430 heures (432,7 pm, Cf. **Tableau III.17**) correspond à une variation de la composition de la phase B1\_FCC, qui semble tendre vers la composition du TiC<sub>0,98</sub> (432,8 pm). Cependant, l'écart observé pour le paramètre de maille des deux compositions HK18-01 et HK19-01 ne varie que de 0,3 pm. De plus, que ce soit d'après les données de Storms [Sto67] ou de Vicens [Vic72], le paramètre de maille obtenu ne permet plus de déduire une composition de la phase dont le rapport C/Ti peut varier de 1 à 0,7. Il n'y a plus de relation biunivoque entre le paramètre de maille et la composition. Du point de vue du taux d'occupation, de nombreuses combinaisons entre le taux de lacune et le taux d'oxygène amènent à un rapport d'intensité des pics 111/200 identique, en se positionnant toutefois à une composition proche de la stœchiométrie.

Les affinements Rietveld n'étant pas discriminants de ce point de vu, nous avons envisagé la solution d'analyse chimique sur le titane afin de vérifier, par son dosage, que la teneur est proche des valeurs à la stœchiométrie. Les résidus solides ont été caractérisés par une méthode d'analyse chimique élémentaire, la spectrométrie par torche plasma ou ICP (*Inductively Coupled Plasma*, Cf. **Chapitre II.IV.3.b**). L'objectif ici est double, d'une part apporter une réponse concernant le désaccord qui subsiste dans la littérature concernant la solubilité de Al dans la phase carbure TiC<sub>z</sub> (Cf. **Chapitre I.III.1.b : Description thermodynamique du système Al-C-Ti**) et, d'autre part, déterminer la teneur en Ti des résidus solides et connaître ainsi la composition de cette phase TiC<sub>z</sub>.



Les résidus solides sont essentiellement constitués de particules dont la taille moyenne est de l'ordre de plusieurs dizaines de nm, ce qui rend difficile l'étape de séchage. Cette étape est très importante dans le processus de préparation car elle permettrait de minimiser l'erreur sur les pesées et donc sur les résultats d'analyse. Afin de déterminer à quelle température réaliser le séchage, un essai préliminaire a été réalisé sur des résidus solides au cours d'une analyse thermogravimétrique (ATG). Une mesure a été faite entre 30°C et 500°C avec une rampe de montée de 3°C/min, les résultats sont reportés sur la **Figure III.37**. La 1<sup>re</sup> courbe (en rose) représente l'évolution du flux de chaleur (en  $W.g^{-1}$ ), la 2<sup>de</sup> courbe (en noir) représente la variation de masse (en wt.%) de l'échantillon analysé. La première variation du flux de chaleur n'apparaît qu'à 254°C avec la présence d'un pic exothermique. La température de séchage a été fixée à 200°C, ce qui évite toute réaction des phases en présence. De plus, à cette température, la variation en masse est de l'ordre de 3%.



**Figure III.37** : Résultats de l'analyse ATG réalisée sur les résidus solides extraits.

Après les étapes de dissociation du composite et de rinçage des résidus solides, ces derniers ont subi une étape de séchage. Pour cela, la poudre a d'abord été broyée dans un mortier afin d'éviter l'agglomération des particules, ce qui peut piéger de l'eau. La poudre a ensuite été introduite dans un pilulier en verre auquel un thermocouple de type K a été fixé afin de

contrôler la température. Le séchage a été réalisé dans le four radiant, sous vide secondaire, à une température de 200°C pendant 15 heures. A la fin de cette étape, le pilulier a été mis sous argon jusqu'à la dissolution des résidus solides.

Néanmoins, il est à noter que, malgré les précautions prises avec cette étape de séchage, il est difficile d'éliminer la totalité de l'eau contenue dans les résidus solides. Des analyses par combustion, réalisées au cours de la thèse de A. Courleux [Cou11], sur des poudres de TiC après un séchage de 15 heures à 300°C sous vide primaire, montrent que l'on est confronté à deux problématiques. D'une part, il est difficile d'obtenir un séchage total, les analyses montrent que la poudre contient du H<sub>2</sub>O à une teneur de l'ordre de 4,5 wt.%. D'autre part, avec un séchage trop intense, il y a un risque d'oxydation de la poudre. Cette étude a permis d'estimer que, dans ces conditions, on introduit de 4 à 5 wt.% de O dans la phase B1\_FCC. Ces résultats seront donc à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats des analyses chimiques réalisées sur les résidus solides.

Concernant la solubilité de Al dans TiC, les résidus solides ont été dissous dans une solution contenant, à parts égales, de l'acide fluorhydrique (HF, >24 mol/L) et de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> à 4 mol/L). Les analyses ont permis de quantifier Al dans la phase TiC<sub>z</sub>. Cette teneur est très faible, comprise entre 14 et 64 ppm (wt.). De plus, suite à cette dissolution, les résidus ont été récupérés et caractérisés en DRX. Il s'agit de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont on a déterminé la masse, et qui montre que l'aluminium obtenu par analyse provient uniquement de la dissolution de la phase B1\_FCC. Les résultats de ces analyses sont reportés dans le **Tableau III.18** ci-dessous.

**Tableau III.18 :** Données issues de la caractérisation par ICP de résidus solides extraits de composites Al-TiC traités à divers temps et températures.

Référence	T (°C)	Temps	Al (wt.ppm)	Ti (wt.%)
HK08-001	1000	1 min.	60	70,7
HK08-003	1000	16 min.	24	76,6
HK08-004	1000	64 min.	19	80,7
HK08	900	430 h.	14	63,6
HK18-01 (5 wt.% C)	900	430 h.	63	73,2
HK19-01 (10 wt.% C)	900	430 h.	57	72,2

Concernant la teneur en Ti de la phase  $TiC_z$  les résultats sont compris en 64 et 81 wt.% avec une erreur relative de 10%. Ces valeurs ne nous permettent donc pas d'apporter une réponse probante sur la teneur en Ti. Par conséquent, à ce stade de l'étude, il n'est pas possible de conclure avec certitude sur la composition de la phase B1\_FCC à l'équilibre thermodynamique. Il serait pour cela nécessaire de réaliser des analyses chimiques quantitatives complémentaires.

### 7- Vieillissement

Comme nous l'avons vu précédemment (Cf. **Chapitre I.III.1.b**), le liquide riche en aluminium et le carbure du titane ne sont en équilibre qu'au-delà de 812°C [Via90]. Le PRMMC synthétisé dans le projet NANOTICAL est destiné à fonctionner à basse température, très inférieure à la température de la transformation invariante qui est de 812°C. Cela implique la possibilité d'un retour à l'équilibre du système avec la formation de  $Al_4C_3$  et de  $Al_3Ti$  selon la réaction **(III.4)**. L'augmentation de la teneur en  $Al_4C_3$ , composé hydrolysable, pourrait conduire à une détérioration des propriétés du composite.

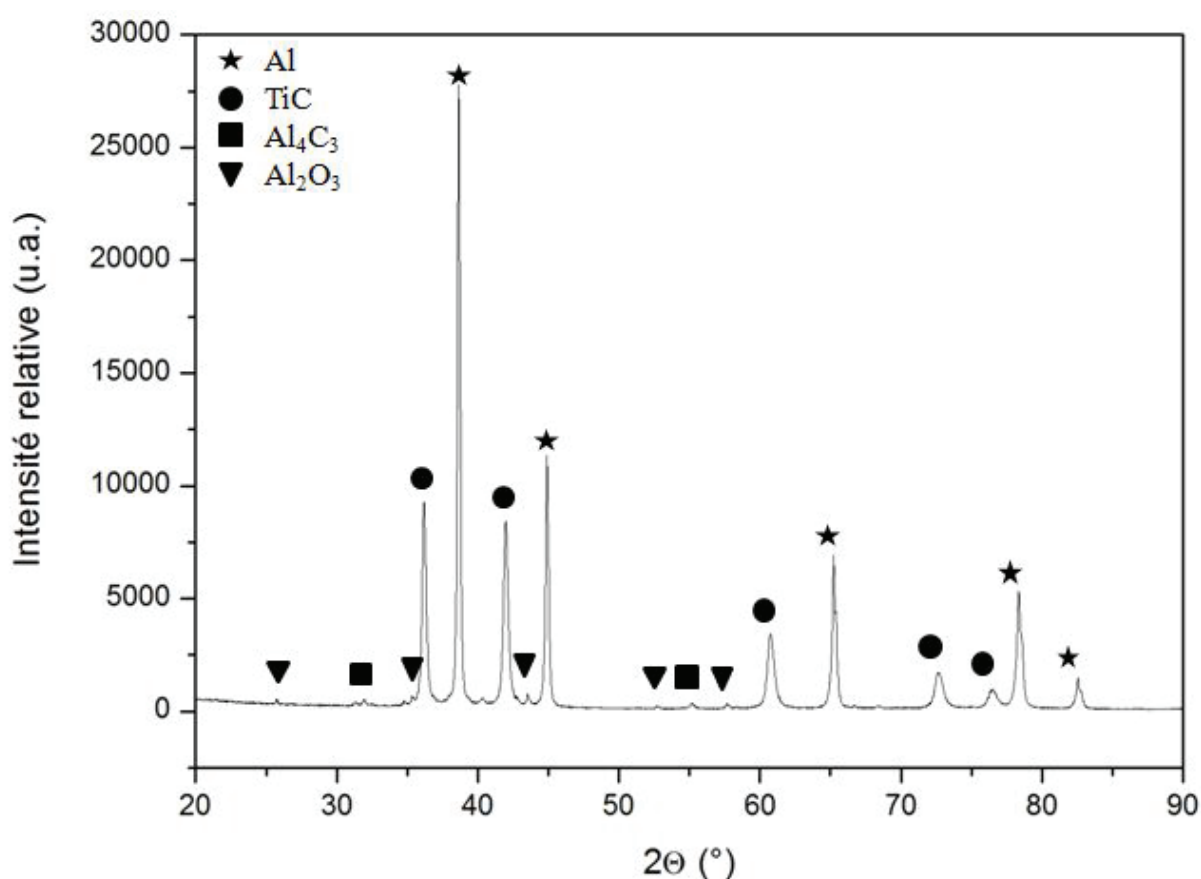


Dans un but de simplification et étant donné que l'étude qui suit est réalisée sur le composite massif qui a servi à élaborer les éprouvettes de traction Al-34wt.%TiC et Al-42wt.%TiC présentées au début de ce chapitre, nous allons considérer ici que nous sommes en présence des phases Al et TiC (et non plus des phases FCC\_Al et B1\_FCC).

Afin d'estimer les risques dus au vieillissement du composite et d'en déterminer la cinétique, deux paramètres ont été étudiés. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la température. Pour cela, nous avons réalisé des traitements thermiques de 380 heures à différentes températures (inférieures à 812°C) sur le composite Al-34wt.%TiC (avant la dernière étape d'extrusion) synthétisé au CEA Saclay. Dans un second temps, c'est l'influence du temps qui a été étudiée. Des traitements thermiques à 500°C ont été réalisés pendant 25, 100 et 400 heures. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par les voies classiques afin de déterminer l'impact de la température et du temps sur la cinétique de retour à l'équilibre.

#### a. Influence de la température

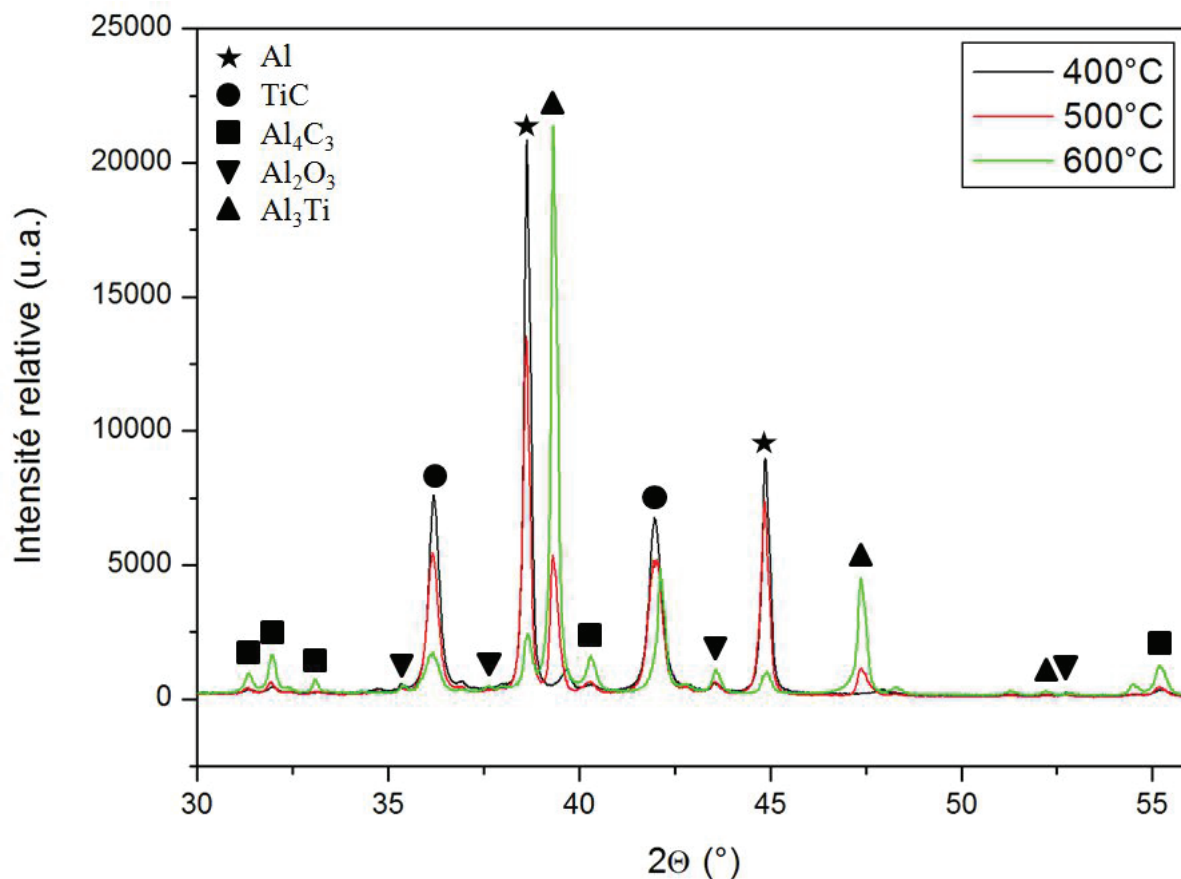
Trois échantillons du composite massif Al-34wt.%TiC (avant extrusion, référence Al-TiC-000) ont été préparés. Une caractérisation en DRX a été réalisée au préalable sur le composite Al-TiC-000 avant traitement thermique (Cf. **Figure III.38**). L'identification des phases confirme la présence des deux principales phases Al (matrice) et TiC (renfort). Concernant les phases secondaires, on note la présence d' $\text{Al}_3\text{Ti}$  (précurseur), d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cf. **Chapitre III.I**). Les traitements thermiques, d'une durée de 380 heures, ont été réalisés dans un four radiant (Cf. **Chapitre II.II.2**). L'échantillon A3 a été traité à une température de 400°C, le A2 à une température de 500°C et le A1 à une température de 600°C.



**Figure III.38** : Diffractogramme du composite Al-34wt.%TiC (réf. Al-TiC-000).

Suite aux traitements de vieillissement à différentes températures, les échantillons ont été caractérisés en DRX afin d'identifier les phases en présence et d'évaluer l'évolution de leur quantité en fonction de la température de traitement. Les phases principales ainsi que les phases secondaires sont les mêmes que celles identifiées avant le traitement thermique. L'échantillon A3 (traité à 400°C) se distingue tout de même par l'absence de pics

caractéristiques de la phase  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Cette phase est par contre identifiée dans les échantillons A2 (T.T. à  $500^\circ\text{C}$ ) et A1 (T.T. à  $600^\circ\text{C}$ ). Plus la température de traitement thermique est importante et plus l'intensité des pics des phases  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{Al}_3\text{Ti}$  augmente tandis que celle des pics caractéristiques des phases du PRMMC diminue (Cf. **Figure III.39**).



**Figure III.39 :** Evolution des pics caractéristiques des phases Al, TiC,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{Al}_3\text{Ti}$  en fonction de la température de traitement thermique.

La teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  des échantillons a été analysée via le montage d'analyse chimique dissociée. De plus, un échantillon avant traitement (Ref. Al-TiC-000) a également été analysé dans le but d'avoir une valeur référence. La teneur obtenue est de  $4,8 \pm 0,2$  wt.%. Concernant les traitements thermiques de 380 heures, cette teneur varie entre  $6,2 \pm 0,2$  wt.% (T.T. à  $400^\circ\text{C}$ ) et  $30,6 \pm 0,2$  wt.% (T.T. à  $600^\circ\text{C}$ ).

Dans cette analyse, l'échantillon Al-TiC-000 est considéré comme une référence. Sa teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est attribuée à un excès de carbone dans le mélange initial  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C. Pour les échantillons traités 380 heures, la présence de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est attribuée à l'excès en carbone du mélange initial ainsi qu'à la réaction de retour à l'équilibre selon l'équation (III.3). Enfin, la

valeur attendue de la teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  pour un retour à l'équilibre complet du composite est estimée par le moyen de calculs thermodynamiques. Que ce soit avec la base SSOL4 ou celle de Witusiewicz et al., cette teneur est estimée à 27 wt.%.

Le **Tableau III.19** répertorie le taux d'avancement de la réaction de retour à l'équilibre pour les échantillons étudiés. Pour cela, n'est considérée que la teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  provenant de la réaction de retour à l'équilibre (**III.3**), cette dernière est calculée par la différence entre la teneur totale en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  de l'échantillon et le taux de l'échantillon référence Al-TiC-000. Le degré d'avancement de la réaction de retour à l'équilibre est obtenu en faisant le ratio entre le taux d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  provenant de la réaction de retour à l'équilibre (**III.3**) et la teneur théorique à l'équilibre de 27 wt.%.

**Tableau III.19 :** Influence de la température de traitement thermique sur l'avancement de la réaction de retour à l'équilibre dans le PRMMC Al-TiC.

Référence	T.T. (heures)	Température (°C)	Taux d'avancement (%)
Al-TiC-000	-	-	0,0
A3	380	400	5,2
A2	380	500	20,4
A1	380	600	95,6

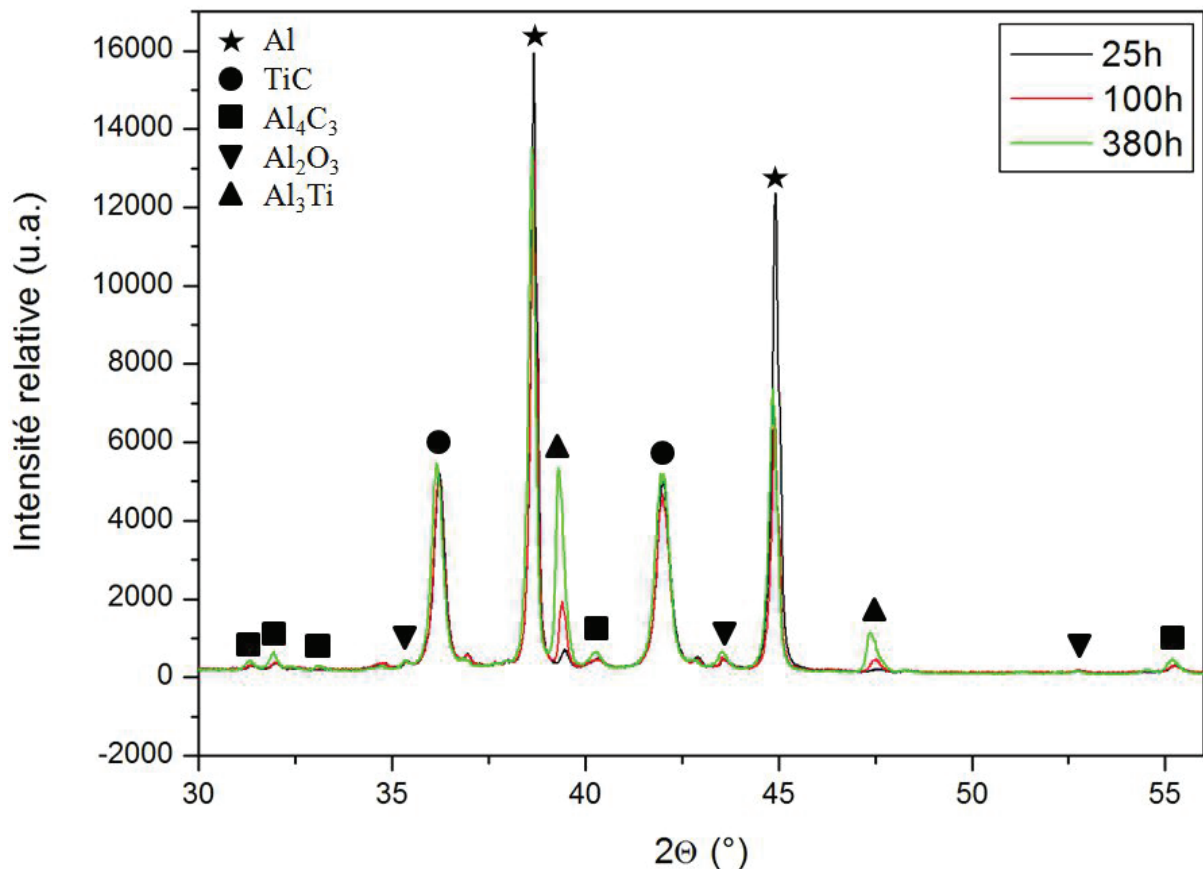
#### b. Influence du temps

Le second paramètre étudié dans le vieillissement du PRMMC Al-TiC est l'influence du temps. Dans cet objectif et au vu des résultats obtenus lors de l'étude sur l'influence de la température, le choix s'est porté sur des traitements à une température de 500°C pour des temps de 25 et 100 heures en complément du traitement de 380 heures déjà réalisé. Ces traitements thermiques ont été réalisés dans des conditions similaires.

Ces échantillons sont composés des mêmes phases principales du PRMMC, c'est-à-dire la matrice Al et le renfort TiC. Concernant les phases secondaires, on note la présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  et d' $\text{Al}_3\text{Ti}$ . La présence de l'intermétallique  $\text{Al}_3\text{Ti}$  démontre qu'à cette température et pour des temps de traitement plus courts, la réaction de décomposition du composite est déjà avancée et qu'elle évolue en fonction du temps de traitement (Cf. **Figure III.40**). Il en va de

même pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dont l'intensité des pics caractéristiques évolue significativement au-delà de 100 heures de traitement.

L'analyse dissociée des échantillons B1 et B2 a permis de confirmer cette évolution et d'obtenir des teneurs exactes en  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $5,4 \pm 0,2$  wt.% pour B2 (T.T. de 25h.) et  $5,8 \pm 0,2$  wt.% pour B1 (T.T. de 100h.).



**Figure III.40 :** Evolution des pics caractéristiques des phases Al, TiC,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{Al}_3\text{Ti}$  en fonction du temps de traitement thermique.

Le **Tableau III.20** répertorie le taux d'avancement de la réaction de retour à l'équilibre pour ces échantillons en fonction du temps de traitement. De même que lors de l'étude de l'influence de la température, le taux d'avancement est calculé uniquement pour l' $\text{Al}_4\text{C}_3$  provenant de la réaction de retour à l'équilibre (III.3).

**Tableau III.20 :** influence du temps de traitement thermique sur l'avancement de la réaction de retour à l'équilibre dans le PRMMC Al-TiC.

Référence	Temps (heures)	Température (°C)	Taux d'avancement (%)
Al-TiC-000	-	-	0,0
B2	25	500	2,2
B1	100	500	3,7
A2	380	500	20,4

### c. Cinétique de la réaction

Afin d'estimer la cinétique de la réaction de retour à l'équilibre en fonction de la température, les résultats, obtenus sur les échantillons A1, A2 et A3 traités thermiquement 380 heures entre 400°C et 600°C, sont transcrits dans une représentation d'Arrhenius. La loi d'Arrhenius, que l'on peut appliquer aux réactions dont l'activation se fait thermiquement, est décrite selon la relation ci-dessous :

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

Avec :

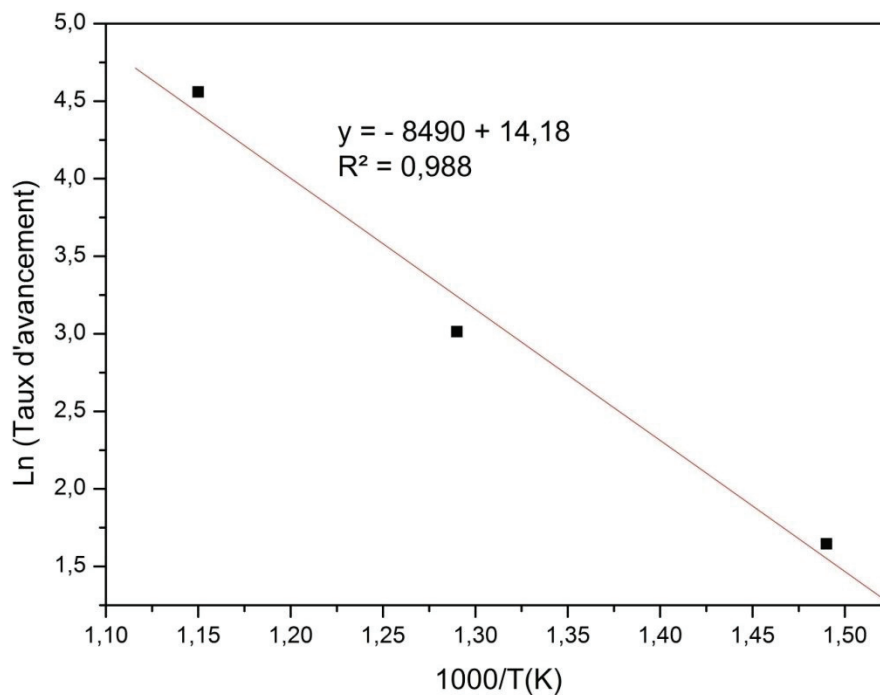
- k : Constante de vitesse
- Q : Energie d'activation apparente (J.mol<sup>-1</sup>)
- A : Facteur pré-exponentiel
- R : Constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- T : Température en Kelvin

L'énergie d'activation apparente peut être déterminée à partir de cette loi. Il est nécessaire, pour cela, de déterminer la valeur de la constante de vitesse k à différentes température (deux au minimum). La loi d'Arrhenius peut être écrite sous la forme suivante :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Q}{R}$$



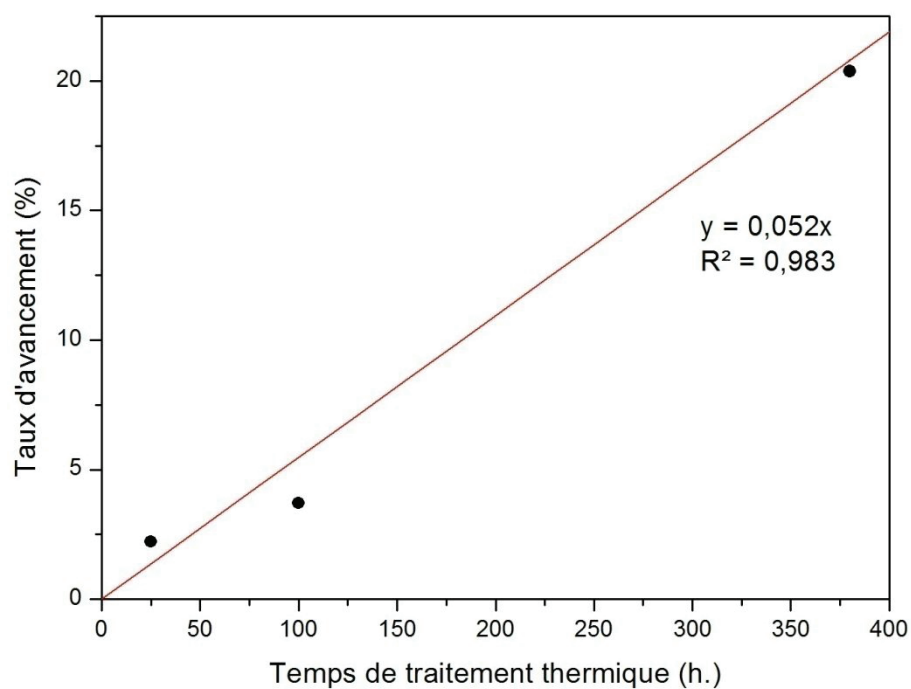
La **Figure III.41** est une représentation graphique de  $\ln(\text{taux d'avancement}) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ , dont la courbe de tendance a une pente de  $-\frac{Q}{R}$ .



**Figure III.41** : Représentation graphique de  $\ln(\text{taux d'avancement})$  en fonction de  $\ln(K)$ .

Dans le cas présent, l'énergie d'activation de la réaction est estimée à 71 kJ/mol. Cette valeur est trop faible et ne permet pas de conclure sur la réactivité de la réaction.

De même, pour les résultats issus de l'étude de l'influence du temps, la **Figure III.42** représente l'évolution du taux d'avancement de la réaction de retour à l'équilibre (selon l'équation III.4) entre Al et TiC. On obtient ainsi l'allure de l'avancement de cette réaction ainsi que sa cinétique.



**Figure III.42 :** Taux d'avancement de la réaction de retour à l'équilibre (selon l'équation III.4) entre Al et TiC en fonction du temps de traitement thermique.

L'évolution du taux d'avancement de la réaction de retour à l'équilibre est linéaire en fonction du temps de traitement thermique. On peut donc conclure que cette réaction de retour à l'équilibre n'est pas limitée par un phénomène de diffusion.

### II- Autres systèmes

Aux vues des résultats obtenus suite aux caractérisations mécaniques et microstructurales sur le composite à matrice métallique Al-TiC, il apparaît que la voie de synthèse réactive globale est une alternative crédible aux voies de synthèses classiques. Le second objectif de cette étude est de mettre en évidence les paramètres de la synthèse réactive dans le but de la généraliser à d'autres systèmes.

#### 1- Système Al-B-C

Les PRMMC à matrice Al et renfort en carbure de bore se distinguent principalement par leurs propriétés mécaniques spécifiques en raison de leur faible densité. C'est l'une des raisons pour lesquelles le système ternaire Al-B-C a été choisi. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés au couple de précurseurs  $\text{AlB}_2$  et C dont la particularité réside dans la configuration dans laquelle sont réalisées les synthèses. De la poudre d' $\text{AlB}_2$  est introduite dans un creuset en graphite, creuset qui joue le rôle de contenant mais aussi de source de graphite.

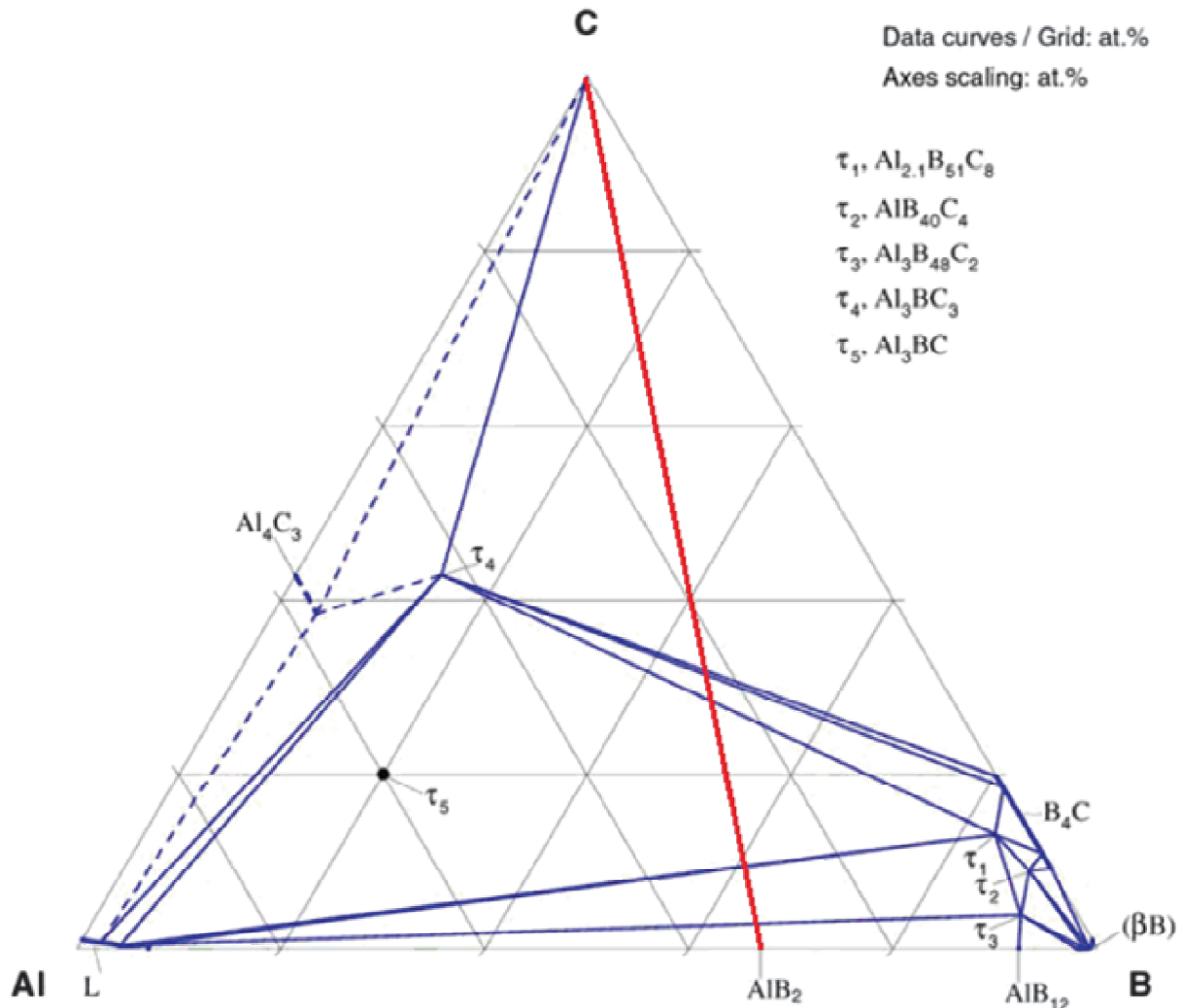
##### a. Réaction entre $\text{AlB}_2$ et Graphite

La section isotherme à 1400°C du système ternaire Al-B-C (Cf. **Figure III.43**) montre que les phases  $\text{AlB}_2$  et C peuvent être utilisées comme précurseurs pour former la matrice Al et des particules de phase ternaire  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  ou  $\tau_3$ .

Une masse  $m = 478$  mg d' $\text{AlB}_2$  est introduite dans un creuset en graphite. Cette masse a été calculée en fonction du volume du creuset, en prenant en compte la densité du composé qui est sous forme de poudre (60 % de la densité à l'état massif). Le remplissage se fait sous atmosphère d'argon en boîte à gants. Le creuset est ensuite scellé à l'aide d'un bouchon en graphite ajusté. Les traitements thermiques des échantillons ont été réalisés dans le four de trempe vertical (Cf. **Chapitre II.II.1.b**) en commençant à une température de 1200°C pour le 1<sup>er</sup> traitement et en augmentant de 100°C à chaque fois pour les suivants. Le temps de maintien à la température de traitement a été fixé à 30 minutes. Les traitements thermiques sont suivis d'une trempe à l'huile afin de figer l'état du système et éviter ainsi une décomposition des phases formées lors du refroidissement.

La revue de Grytsiv et Rogl [Gry09] propose une coupe isotherme à 1400°C du système ternaire Al-B-C (Cf. **Figure III.43**). La ligne rouge sur cette figure représente la ligne de

composition reliant les précurseurs  $\text{AlB}_2$  et C. A cette température, les deux précurseurs choisis pour cette étude ne sont pas en équilibre et leur interaction doit conduire à la formation de nouvelles phases qui seront à l'équilibre à cette température.

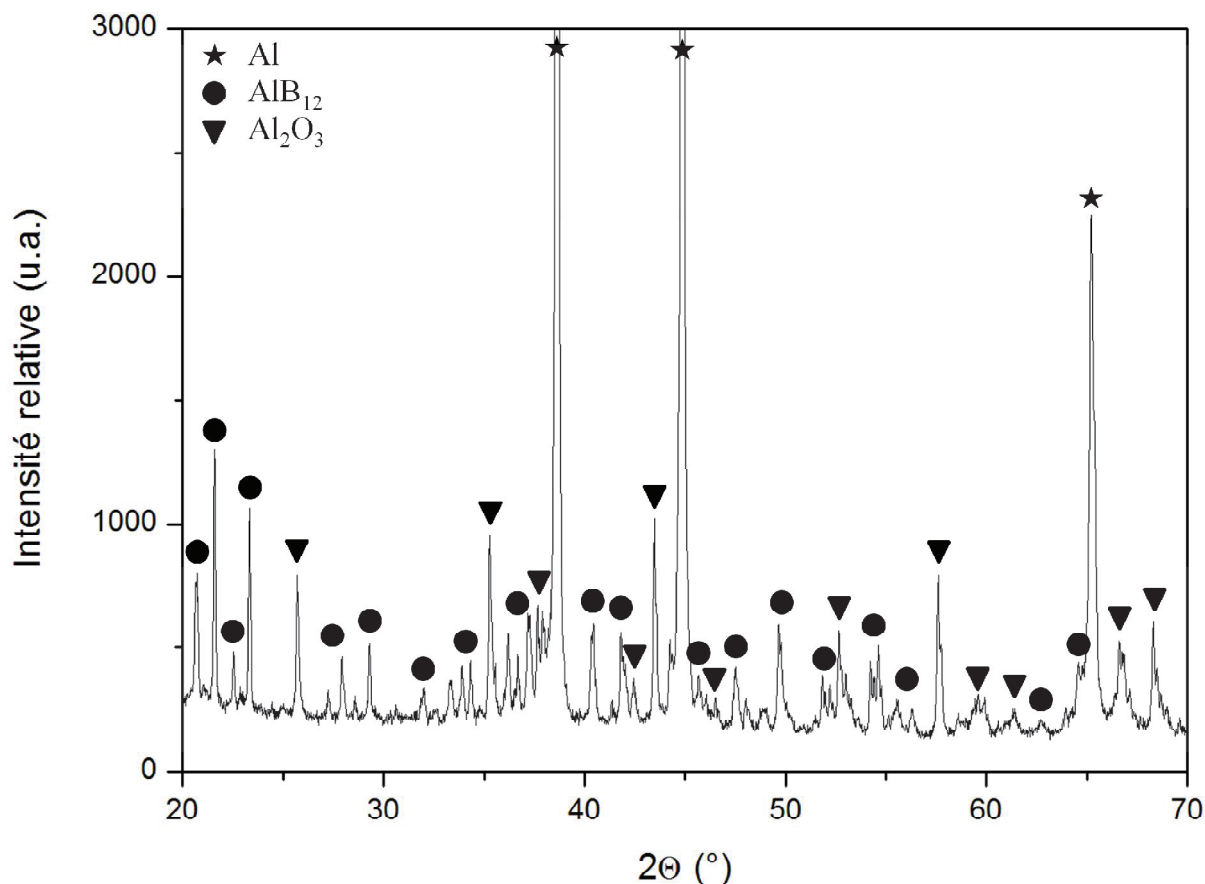


**Figure III.43 :** Section isotherme à 1400°C du diagramme de phase ternaire Al-B-C [Gry09].

#### b. Influence de la température

L'étude de la réaction entre  $\text{AlB}_2$  et C a commencé par la réalisation de traitements thermiques à des températures de 1200°C et 1300°C. La **Figure III.44** présente le diffractogramme obtenu par DRX sur l'échantillon de référence G9-1200, traité thermiquement à 1200°C pendant 30 minutes. L'identification des phases a permis de mettre

en évidence la formation des phases Al et  $\text{AlB}_{12}$ . En phases secondaires, on observe uniquement la présence de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats sont identiques sur l'échantillon G9-1300, traité à  $1300^\circ\text{C}$ , et amènent à la formation d'un composite binaire Al- $\text{AlB}_{12}$ .

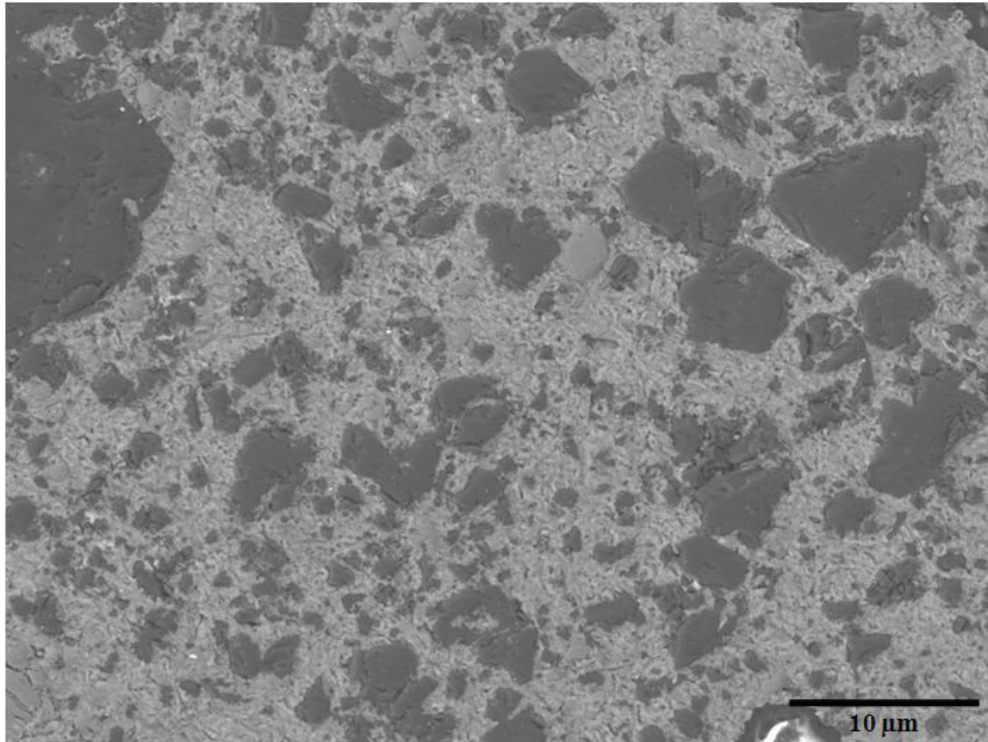


**Figure III.44** : Diffractogramme réalisé sur l'échantillon G9-1200 (T.T.  $1200^\circ\text{C}$  – 30 min).

La **Figure III.45** présente une vue représentative de la microstructure générale de l'échantillon G9-1200, l'image a été obtenue en électrons rétrodiffusés. La microstructure est relativement homogène, on observe des cristaux dont la taille varie de moins d'un  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ . Les analyses en EDX, réalisées sans utilisation de standards, confirment les résultats obtenus en DRX. On observe une matrice Al et des cristaux d' $\text{AlB}_{12}$ . On retrouve aussi des cristaux  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais pas le précurseur  $\text{AlB}_2$ .

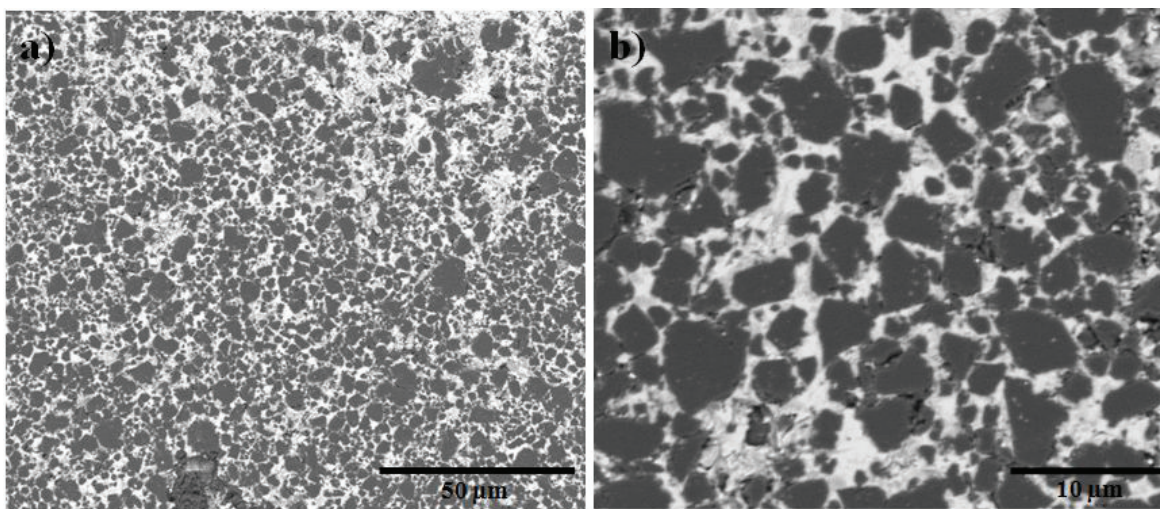
A ces températures, la synthèse entre  $\text{AlB}_2$  et C amène à la formation d'un composite binaire Al- $\text{AlB}_{12}$ . Cette phase de renfort  $\text{AlB}_{12}$ , issue de la décomposition péritectique de  $\text{AlB}_2$ , reste dans le domaine binaire car l'apport en C est trop faible. A cette température, le creuset en C n'est pas suffisamment dissout dans le liquide Al.





**Figure III.45 :** Microstructure générale du composite G9-1200 (T.T. 1200°C – 30 min) obtenue en MEB (BSED).

Une nouvelle synthèse, d'un échantillon de référence G9-1400, a été réalisée à une température de 1400°C. La **Figure III.46.a** présente la microstructure générale du composite obtenue en MEB. Celle-ci présente une bonne homogénéité et une bonne dispersion des cristaux dans la matrice. Les analyses EDX ont permis de confirmer la formation d'une matrice Al ainsi que de cristaux de renfort correspondant à la phase  $\tau_3$ -Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub>C<sub>2</sub>.



**Figure III.46 :** Images MEB (BSED) du composite G9-1400 (T.T. 1400°C – 30 min) : **a)** vue générale (x1000), **b)** vue détaillée du renfort (x4000).

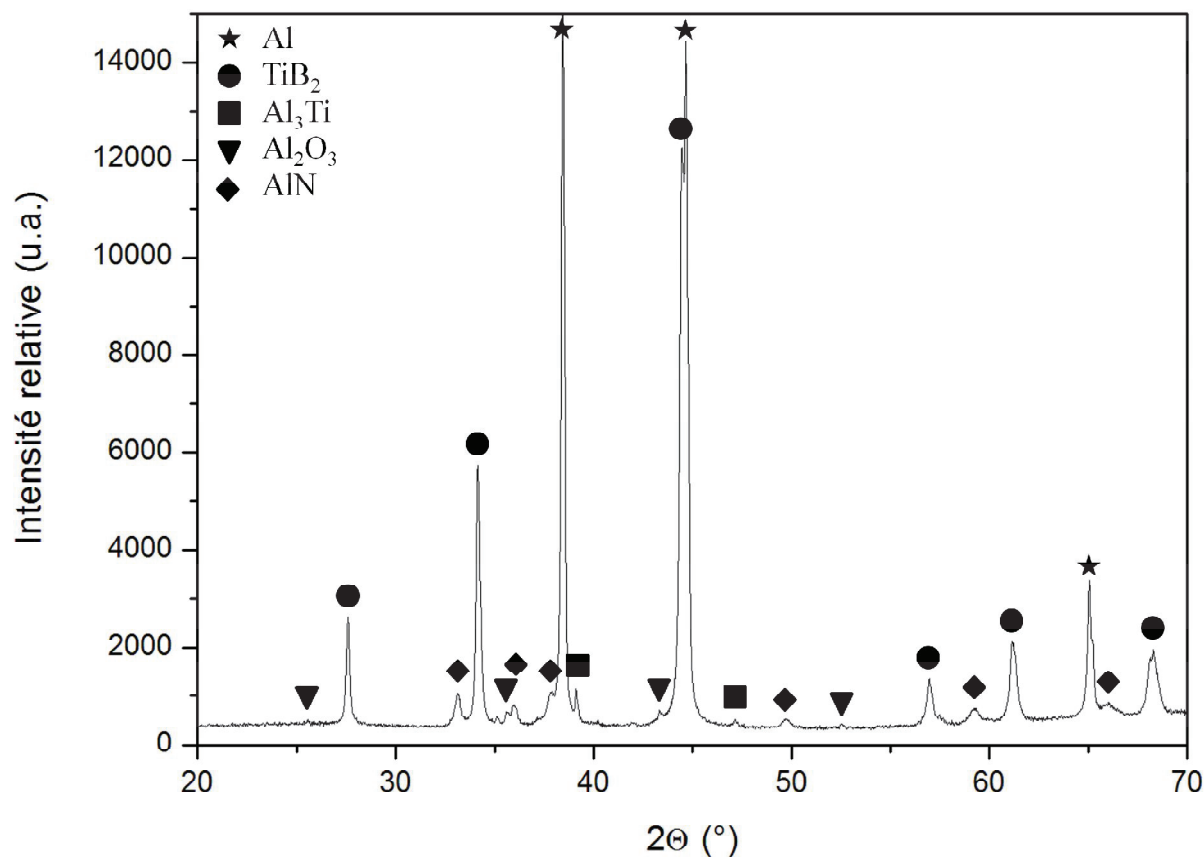
Les renforts obtenus, comme on peut le voir sur la **Figure III.46.b**, ont une taille maximale typiquement microscopique et inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . De plus, les analyses des images MEB ont permis de déterminer un taux de renfort de l'ordre de 52 wt.%. Ces résultats correspondent, sur la section isotherme à 1400°C (Cf. **Figure III.43**), au taux de renfort théorique attendu à l'intersection de la ligne de composition  $\text{AlB}_2$  et C et de la conode L-  $\tau_3$ . La synthèse entre  $\text{AlB}_2$  et C amène, à cette température, à la formation d'un composite ternaire Al -  $\tau_3$ - $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$ . Une mesure pycnométrique a permis de déterminer la densité du composite G9-1400. La valeur obtenue est de 2,6629  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Cette valeur, proche de la densité théorique (2,6578  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), conforte les résultats obtenus en DRX et en MEB concernant la composition de l'échantillon.

### 2- Système Al-B-Ti : composite Al-TiB<sub>2</sub>

Dans l'objectif de synthétiser un CMM à matrice Al renforcé par  $\text{TiB}_2$  et aux vues des sections isothermes calculées à partir de l'optimisation thermodynamique réalisée par Witusiewicz et al. [Wit09], le choix des précurseurs s'est porté sur le couple  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{AlB}_2$ . D'après la section isotherme du ternaire Al-B-Ti à 900°C (Cf. **Figure I.19**), on note l'existence d'un équilibre Liquide- $\text{TiB}_2$ . Cet équilibre pourrait être obtenu par la réaction à 900°C entre les précurseurs  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{AlB}_2$ .

Des traitements thermiques ont donc été réalisés sur des mélanges de poudres commerciales avec deux compositions,  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti} + \text{AlB}_2$  ainsi qu'une composition diluée à l'aluminium ( $\text{Al} + \varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti} + \text{AlB}_2$ ) en gardant un rapport  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{AlB}_2$  constant. Le mélange de poudres a été introduit dans un creuset en graphite et les traitements ont été réalisés dans le four aluminium liquide. Les traitements thermiques ont été réalisés à une température de 900°C. Les composites obtenus ont été caractérisés en DRX ainsi qu'en MEB.

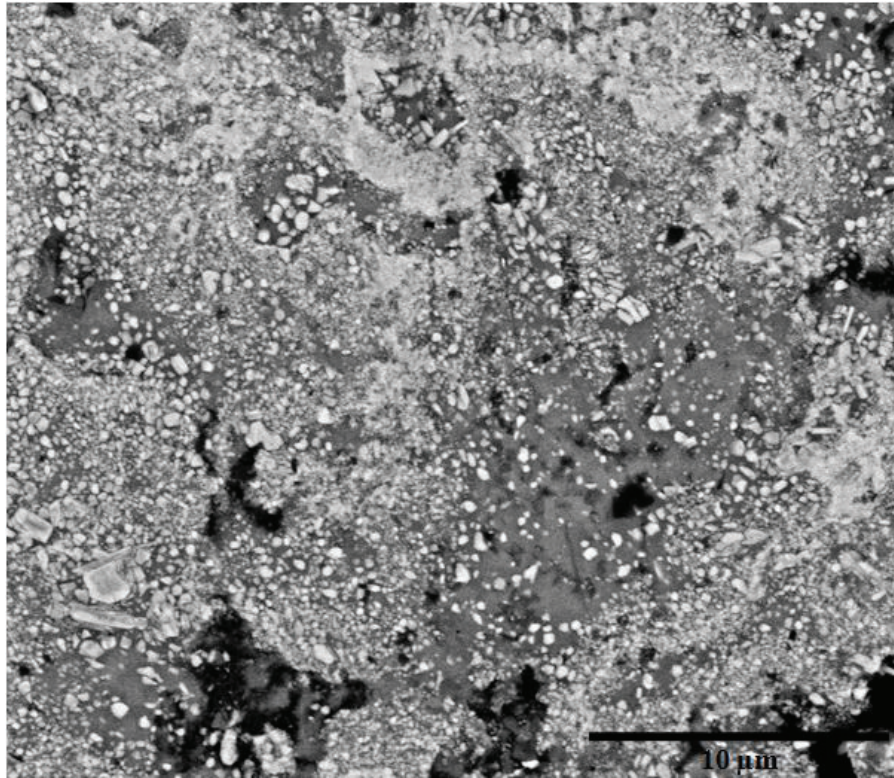
Une identification des phases sur le composite ayant comme précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti} + \text{AlB}_2$  a confirmé que la réaction de synthèse a bien eu lieu. La caractérisation en DRX du composite a permis de mettre en évidence une matrice FCC\_Al, solution solide d'aluminium et de  $\text{TiB}_2$  de structure hexagonale (Cf **Figure III.47**). En phases secondaires, on observe des traces du précurseur  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  ainsi que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et AlN.



**Figure III.47** : Diffractogramme réalisé sur l'échantillon  $\text{Al}_3\text{Ti-AlB}_2$  (T.T.  $900^\circ\text{C}$  – 15 min).

Comme on peut l'observer sur la **Figure III.48**, le composite présente une microstructure relativement homogène. On peut observer sur la quasi-totalité de la surface la matrice Al (gris foncé) avec une dispersion homogène de fines particules de renfort  $\text{TiB}_2$  (gris clair). Concernant ce renfort, les particules semblent individualisées et ont une taille moyenne inférieure au  $\mu\text{m}$ .





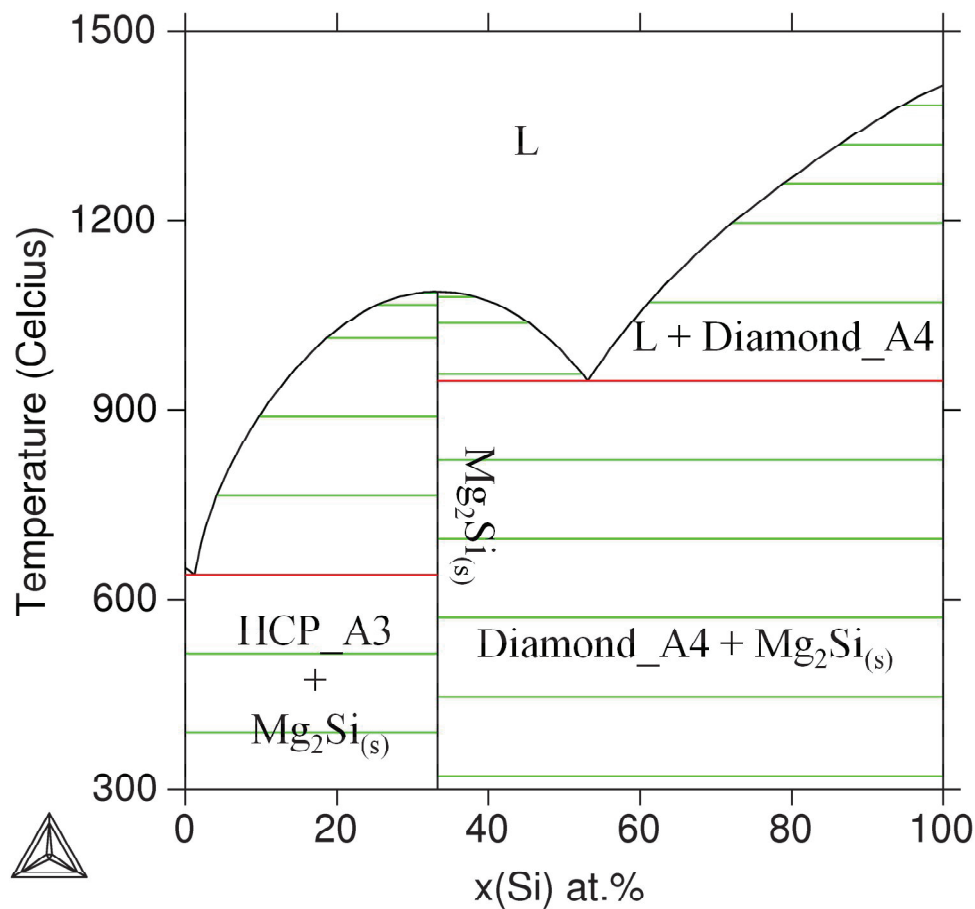
**Figure III.48 :** Microstructure générale de l'échantillon  $\text{Al}_3\text{Ti-AlB}_2$  (T.T.  $900^\circ\text{C}$  – 15 min) obtenue en MEB (BSED, x5000).

Une seconde synthèse à  $900^\circ\text{C}$  a été réalisée à partir d'un mélange dilué  $\text{Al-Al}_3\text{Ti-AlB}_2$ . Ce dernier présente des caractéristiques similaires au composite non dilué. La caractérisation en DRX montre que les deux phases formées sont bien  $\text{Al}$  et  $\text{TiB}_2$ .

### 3- Système $\text{Mg-Si-C}$ : composite $\text{Mg-SiC}$

Le dernier système étudié dans le cadre de la généralisation de la voie de synthèse réactive globale est le système ternaire  $\text{C-Mg-Si}$ . L'objectif est d'étudier la faisabilité, en partant d'un mélange de poudres  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et  $\text{C}$ , d'un composite à matrice  $\text{Mg}$  renforcé par des particules de  $\text{SiC}$ . Un mélange de poudres de précurseurs a été introduit dans un creuset en graphite. Cette opération a été réalisée sous atmosphère d'argon en boîte à gant avant de sceller le creuset à l'aide d'un bouchon en graphite. Un premier essai a été réalisé dans le four d'aluminium liquide à une température de  $1000^\circ\text{C}$ . A cette température, nous n'avons observé aucune réaction entre les précurseurs. Si l'on se rapporte au diagramme d'équilibre entre phases  $\text{Mg-Si}$  (Cf. **Figure III.49**), la température de décomposition de la phase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  est de  $1085^\circ\text{C}$

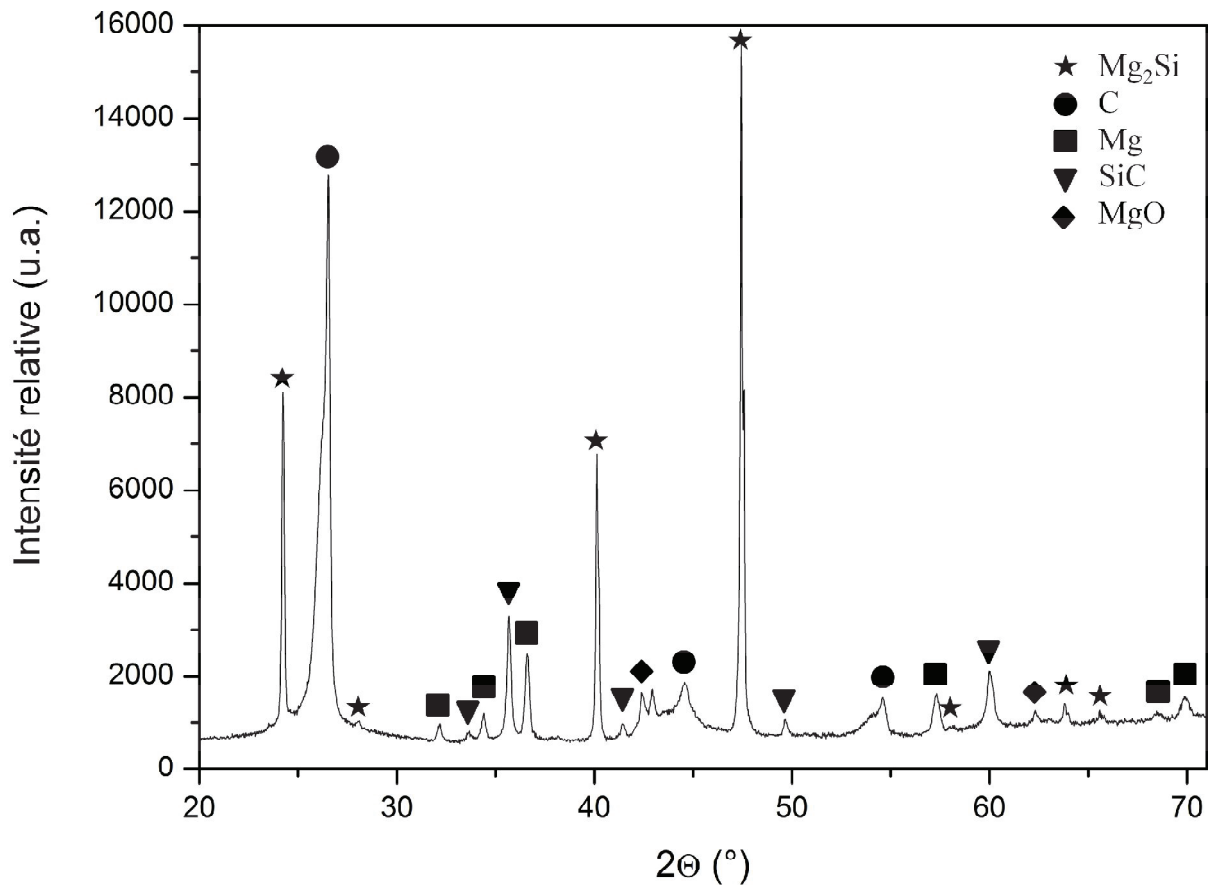
(1358 K) et donc supérieure à la température de synthèse. La réaction recherchée entre les précurseurs  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et C n'a donc pas pu se réaliser à l'état solide.



**Figure III.49 :** Diagramme d'équilibre entre phases Mg-Si calculé à l'aide de la base de données TCBIN.

Un nouvel essai a donc été réalisé avec un traitement thermique dans le four de trempe vertical à une température de 1200°C pendant 1 minute. Au cours du traitement, un dépôt métallique est a été observé sur le contre-tube, pièce en quartz qui protège le réacteur du four vertical. Une analyse EDX a permis de déterminer qu'il s'agit d'un dépôt de magnésium.

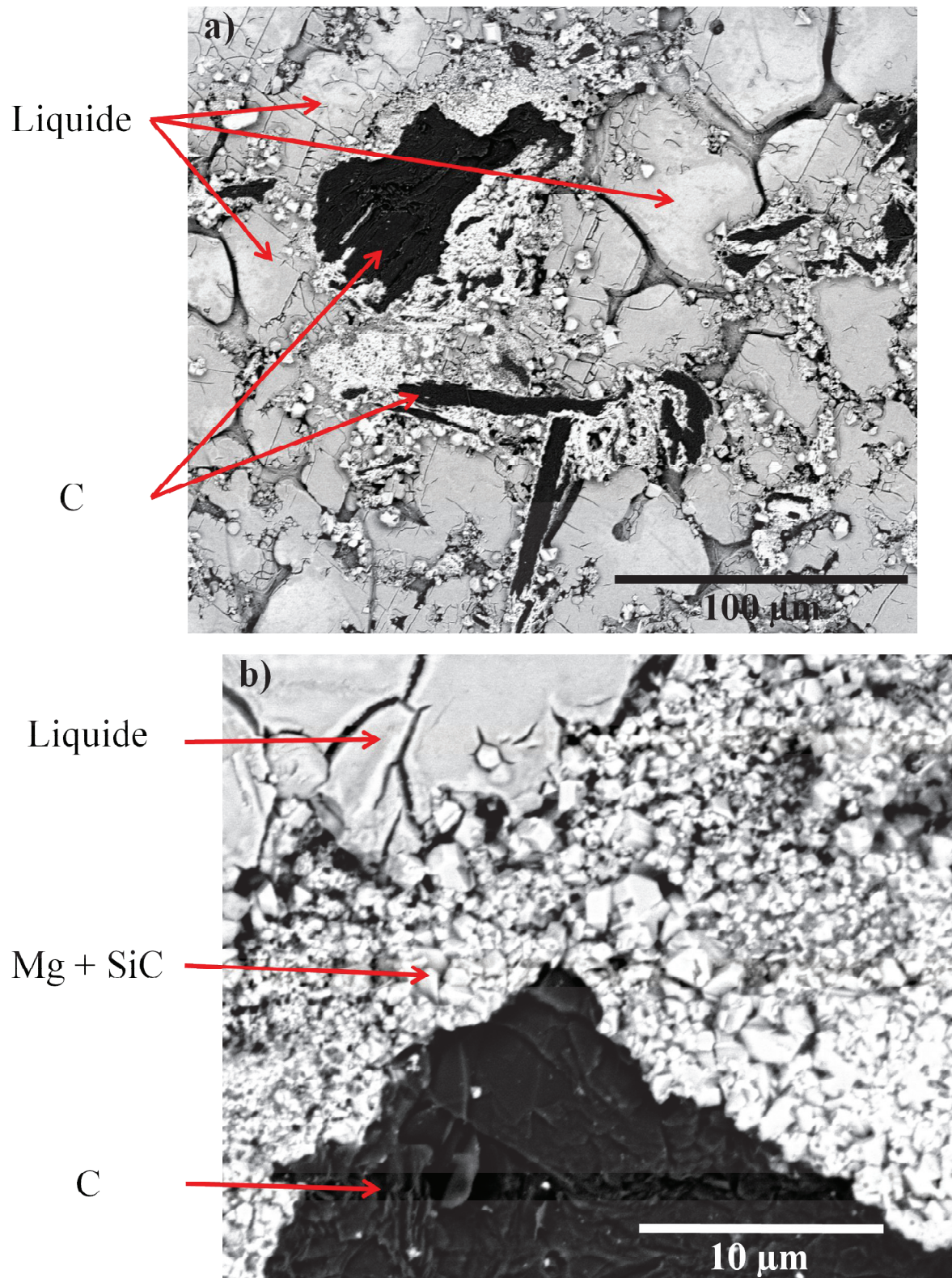
Une caractérisation du composite en DRX (Cf. **Figure III.50**) montre que les principales phases sont  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et C, c'est-à-dire les précurseurs. Néanmoins, on observe la présence de Mg et de SiC, phases correspondant à la matrice et au renfort souhaités. La réaction entre les précurseurs a donc bien lieu mais la cinétique semble être très lente. Concernant les phases secondaires, on observe aussi la présence d'un oxyde de magnésium.



**Figure III.50** : Diffractogramme réalisé sur l'échantillon Mg<sub>2</sub>Si-C (T.T. 1200°C – 1 min).

Une analyse en EDX lors de la caractérisation en MEB a permis de confirmer les résultats obtenus en DRX concernant les phases en présence. Concernant la microstructure, on observe sur la **Figure III.51** des ilots de Mg<sub>2</sub>Si et de C séparés par des régions constituées de Mg et de SiC. Il y a donc bien une réaction amenant à la formation de la phase renfort SiC. Cette phase est formée à la surface du graphite par une réaction de type liquide-solide. En effet, à 1200°C, le réactif Mg<sub>2</sub>Si est à l'état liquide et va réagir avec le second réactif, le graphite, pour former le SiC. Néanmoins, la formation de cette phase est à l'origine de la lente cinétique de réaction dans ce système car elle crée une barrière de diffusion entre les deux réactifs.





**Figure III.51 :** Echantillon  $\text{Mg}_2\text{Si-C}$  (T.T.  $1200^\circ\text{C}$  – 1 min) observé au MEB : **a)** vue générale de l'échantillon (BSED, x600), **b)** vue détaillée de l'interface entre les précurseurs  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et C (BSED, x5000).

La réaction de synthèse réactive globale entre les précurseurs  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et C a pu être démontrée. Néanmoins, cette réaction ne peut avoir lieu qu'à l'état liquide, au-delà de la température de fusion congruente du composite  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . De plus, cette réaction de synthèse entre le Si dissout dans Mg liquide et les particules de carbone est lente.



## **Chapitre IV : Discussion**





## I- Mécanisme réactionnel dans le système Al-TiC

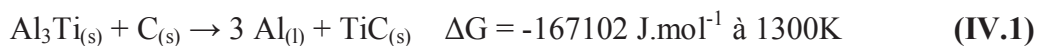
1- Première étape : nucléation initiale du renfort  $\text{TiC}_z$ 

Lors de la montée en température vers 1000 ou 900°C, les phases  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et graphite en contact vont commencer à réagir. Nous sommes donc en présence d'une réaction en phase solide. Si la composition globale du mélange des deux précurseurs a été choisie pour être située dans le domaine biphasé Liquide- $\text{TiC}_z$  à la température de réaction, le mécanisme réactionnel peut ne pas débiter par cet équilibre et plusieurs réactions sont possibles entre les deux précurseurs. Néanmoins, la première étape réactionnelle va trouver sa force motrice soit dans l'interaction entre Al et C, soit dans l'interaction en Ti et C. Les deux  $\Delta G$  associés à ces réactions élémentaires sont calculés pour une mole de C à 1300K à partir de la base de données SSUB et du logiciel ThermoCalc et reportées dans le Tableau IV.1 ci-dessous.

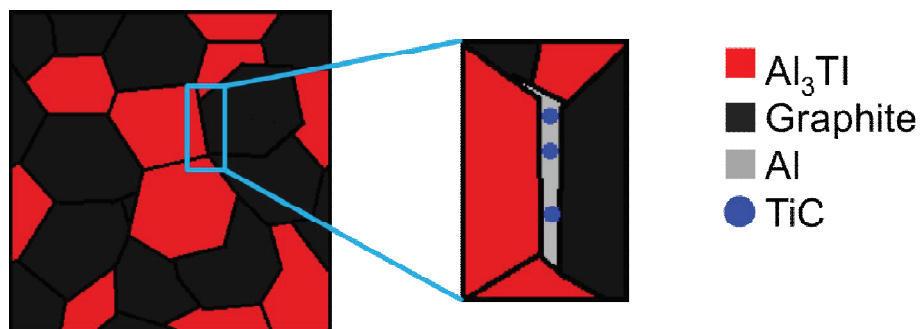
**Tableau IV.1** :  $\Delta G$  de réaction calculé à 1300 K (Base de donnée SSUB, ThermoCalc).

Réaction	$\Delta G$ (J/mol)
$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	-168557
$\frac{4}{3} \text{Al} + \text{C} \rightarrow \frac{1}{3} \text{Al}_4\text{C}_3$	-43960

Ce calcul simple montre clairement que la plus grande force motrice réside dans l'affinité entre Ti et C qui va conduire à la formation de TiC. Etant donné que l'aluminiure  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  est un composé très stœchiométrique, il ne peut tolérer un décalage en composition vers le côté riche en Al. Par conséquent, la réaction va induire la décomposition de  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et l'apparition de Al liquide dans l'échantillon selon la réaction **IV.1** :



Cette première étape de la réaction est schématisée sur la **Figure IV.1** ci-dessous. Il convient de noter que Al est rejeté par la réaction entre Ti et C, cependant un calcul d'ordre de grandeur permet de montrer que le volume de Al rejeté représente près de 3 fois celui de TiC formé. Ce qui signifie que les premiers cristaux de TiC formés sont rapidement « noyés » dans le liquide. Cela a pour effet de gêner considérablement la formation d'une couche continue de TiC, permettant au liquide de rester en contact avec le carbone, favorisant ainsi la cinétique de la réaction.



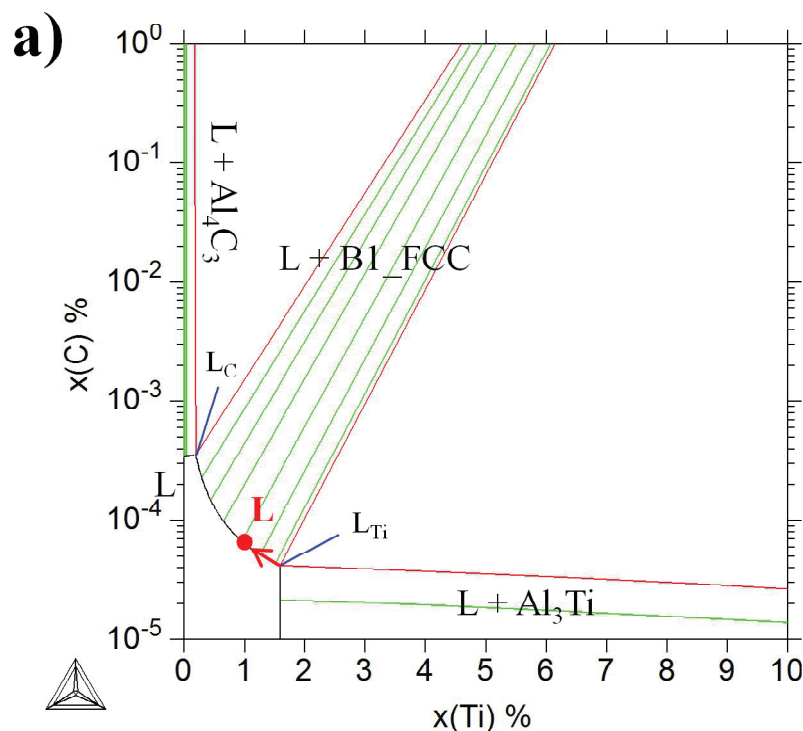
**Figure IV.1 :** Représentation schématique de la première étape de la réaction entre  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et C conduisant à la formation de TiC et à l'apparition de Al liquide.

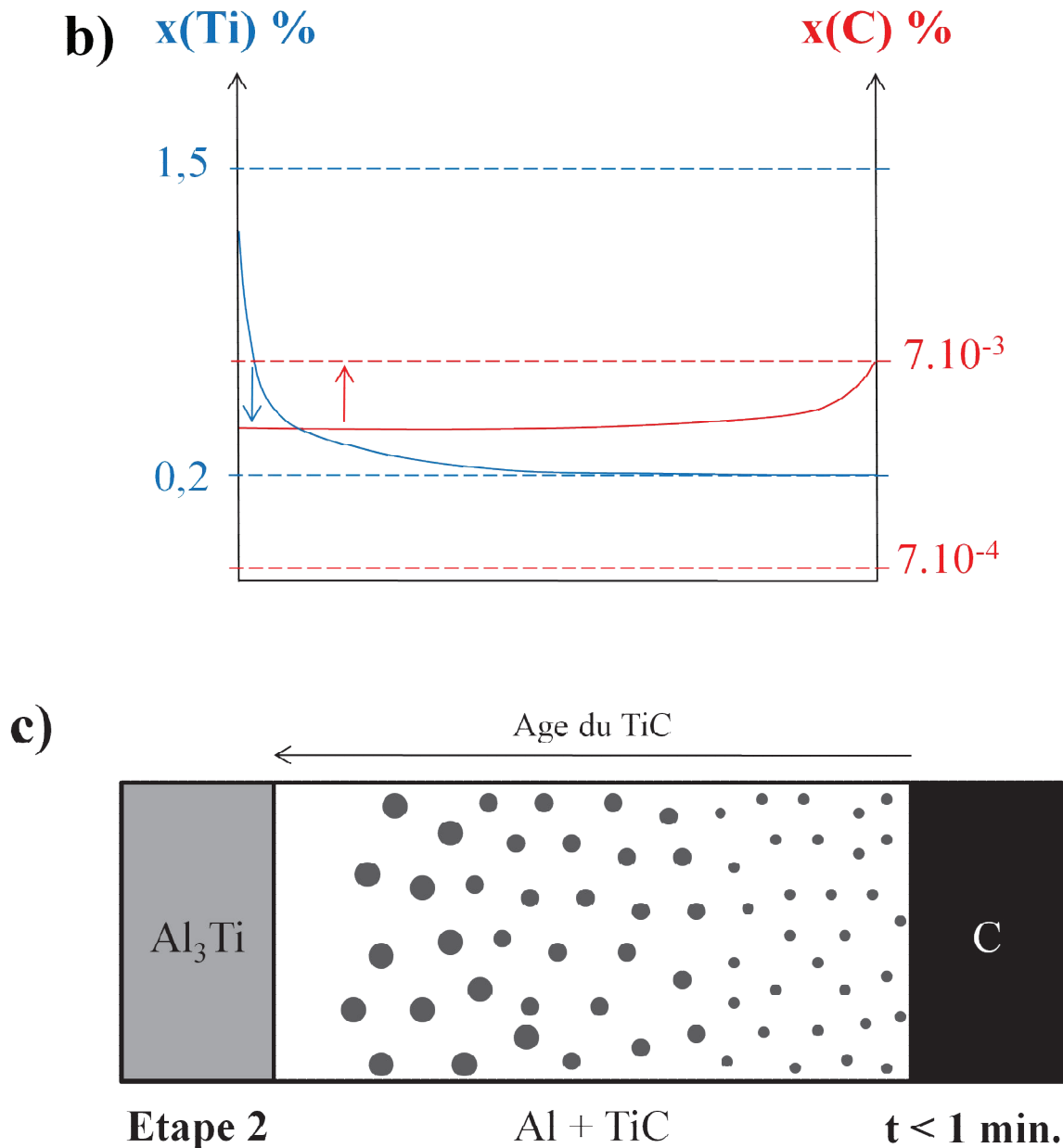
Les affinements Rietveld réalisés sur la poudre de renfort récupérée après 1 minute de traitement thermique à 1000°C ou à 900°C nous ont amené à considérer la présence importante d'oxygène, imposée par les faibles valeurs du paramètre de maille, et donc l'obtention d'une phase oxycarbure B1\_FCC avec des taux d'oxygène de 14 at.% à 900°C et 11 at.% à 1000°C (soit environ 5 à 7 wt.%). Ce taux d'oxygène dans la phase renfort, qui correspond elle-même à environ 42 wt.% du composite, conduit à un taux total d'oxygène dans le composite voisin de 2 wt.% ou 5 at.%. Une source possible d'oxygène réside dans le film passif oxyde (de chimie proche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui est présent sur les particules de  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$ . Lors de la réaction entre Ti et C, le film est disloqué et l'oxygène libéré peut être capté par la phase oxycarbure B1\_FCC qui est en mesure d'incorporer une quantité conséquente de O dans le sous-réseau des atomes non métalliques. Là encore, un calcul d'ordre de grandeur montre que pour des particules de  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  de dimension initiale micronique (Cf. **Tableau II.1**), la présence d'un film passif  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'une épaisseur de 1nm suffit pour obtenir un taux global d'oxygène dans le système de l'ordre de grandeur de 1 at.%. Ces teneurs en oxygène dans le renfort sont également compatibles en ordre de grandeur avec les tentatives de mesures de la quantité de O réalisées par les méthodes de faisceau d'ions qui conduisent à des valeurs globales estimées entre 1 et 6 at.%.

En résumé, la réaction en phase solide en  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et C aboutit à la formation de particules de  $\text{TiC}_z$  et d'aluminium liquide, dans un rapport 3.

2- Deuxième étape : consommation du précurseur  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$ 

Initialement, juste après la formation des premiers cristaux de renfort  $\text{TiC}_z$  et la libération du liquide Al, le liquide est simultanément en contact d'un côté avec  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et de l'autre avec le graphite. Il peut donc se saturer en Ti et en C et le mécanisme associé à cette étape va être une nucléation en phase liquide de cristaux de  $\text{TiC}_z$  (Cf. **Figure IV.2.a**). Les différences de solubilité entre les deux éléments dans Al liquide à  $1000^\circ\text{C}$  sont telles (5 at.% pour Ti contre  $4 \cdot 10^{-3}$  at.% pour C) que la saturation en Carbone est atteinte bien avant celle du Titane (cf. **Figure I.13**). De plus, du fait de ces différences de solubilité, la formation d'un grain de  $\text{TiC}$  stœchiométrique de 10 nm de diamètre consomme le Ti en solution dans un volume de 19 nm de rayon et le C dans un volume de 143 nm de rayon. En conséquence, la concentration en carbone du liquide décroît très rapidement en s'éloignant de l'interface liquide/carbone, tandis que la valeur de concentration en titane du liquide en équilibre avec  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  et  $\text{TiC}$  peut s'imposer sur la quasi-totalité du volume de liquide (Cf. **Figure IV.2.b**). En résumé, les conditions d'équilibres du ternaire ( $L_C - \text{Al}_4\text{C}_3 - \text{B1\_FCC}$ ) ne vont s'imposer que dans une zone très voisine de l'interface avec le carbone, tandis que les conditions d'équilibre du ternaire ( $L_{\text{Ti}} - \epsilon\text{-Al}_3\text{Ti} - \text{B1\_FCC}$ ) vont être très largement observées depuis l'interface avec l'aluminiure jusque dans le volume du liquide. Il est important de préciser que, dans ce cas, la phase  $\text{TiC}_z$  peut avoir une différence de stœchiométrie, en accord avec la section isotherme du ternaire Al-C-Ti à  $1000^\circ\text{C}$  [Fra98] (Cf. **Figure I.13**).





**Figure IV.2 :** Deuxième étape : **a)** vue élargie de la zone monophasée liquide de la section isotherme à 1000°C du ternaire Al-C-Ti calculée à l'aide de la base de données SSOL4, **b)** évolution de la concentration en C et en Ti du liquide (les deux axes, pour  $x(\text{Ti})$  et  $x(\text{C})$ , ne sont pas à la même échelle), **c)** évolution des particules de renfort dans le temps.

La durée cumulée de ces deux premières étapes, de la nucléation du premier cristal de  $\text{TiC}_z$ , jusqu'à la consommation totale de  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  est extrêmement courte. En effet, les diffractogrammes X obtenus sur le mélange de précurseurs traités 1min à 1000°C ou 900°C ne permettent pas d'identifier la présence de l'aluminiure. On peut par conséquent en déduire que globalement, le précurseur  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  est totalement consommé après environ 100 secondes

de traitement thermique. Cela n'interdit cependant pas qu'il puisse subsister localement, en raison de la présence d'un grain de  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  plus gros que la moyenne ou d'une composition localement moins riche en carbone.

Au moment de la disparition des cristaux de  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$ , la quasi totalité de Al est sous forme d'une matrice liquide tandis que Ti est partagé entre la phase oxycarbure B1\_FCC et la mise en solution dans le liquide. Le **Tableau IV.2** présente, pour 100 g de  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$ , la répartition de Ti dans ces deux phases et permet d'avoir une première idée de la quantité de renfort déjà formé à cet instant du procédé d'élaboration. En considérant que la phase renfort est de composition constante en Ti (55 at.%, ce qui est observé pour le traitement de 1min), le **Tableau IV.2** montre qu'en fonction de la saturation du liquide en Ti [Fra98], la quantité de phase B1\_FCC formée peut varier de 5 % environ (maximale pour  $L_C$  et minimale pour  $L_{Ti}$ ).

**Tableau IV.2** : Bilan matière indiquant la répartition du titane provenant de la disparition de  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  après 1 minute de traitement thermique à 900°C ou 1000°C, dans les phases liquide et B1\_FCC. La quantité de phase B1\_FCC est calculée à partir de la composition en Ti mesurée et de la quantité de Ti laissée libre par le liquide en fonction de sa saturation en Ti [Fra98].

	Etat Initial	Etat après 1 min de traitement		
	$\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$	Liquide		B1_FCC
Masse de phases (g)	100	83,53		$L_{Ti}$ 42,88
				$L_C$ 45,23
Composition Ti (at.%)	25	$L_{Ti}$	5,25	55
		$L_C$	0,37	
Composition Ti (wt.%)	16,46	$L_{Ti}$	3,17	81,85
		$L_C$	0,22	

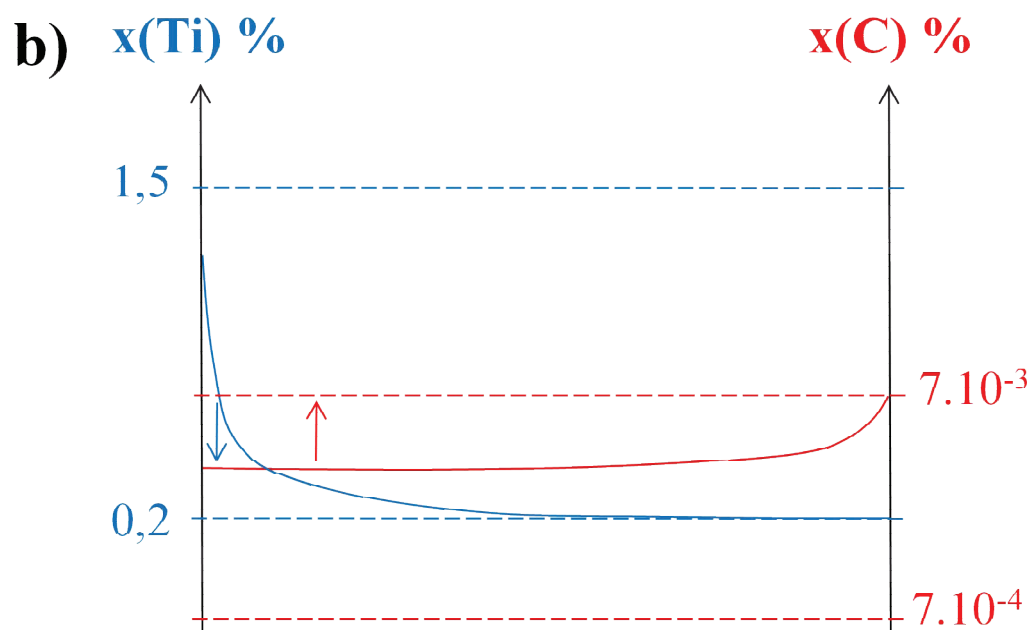
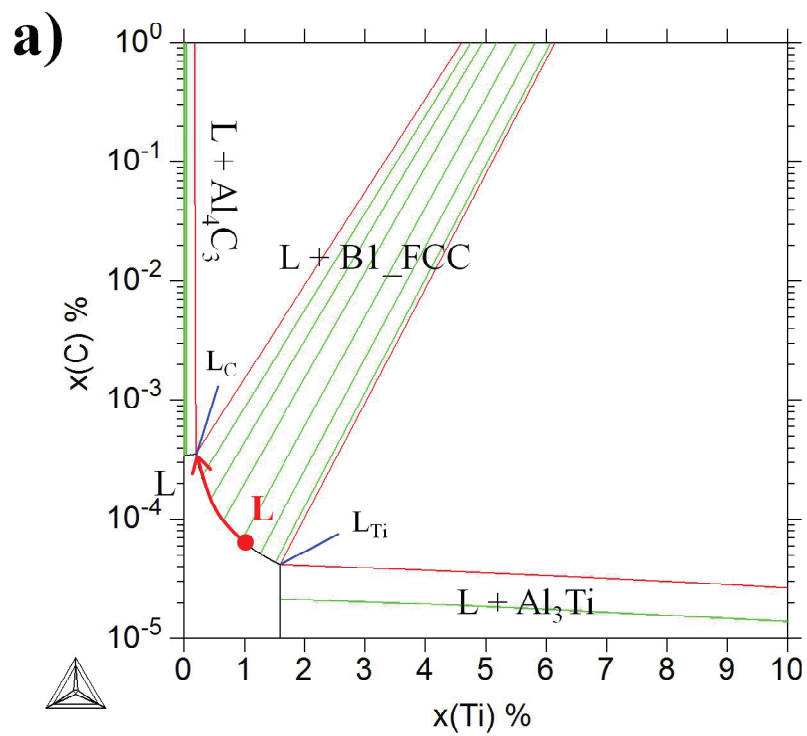
En résumé, au vu de la microstructure finale obtenue (cf. **Figure III.12**), caractérisée par la présence de particules de renfort  $\text{TiC}_z$  dans une matrice Al, nous formulons l'hypothèse que les particules de renfort  $\text{TiC}_z$  se forment par nucléation dans la phase liquide.

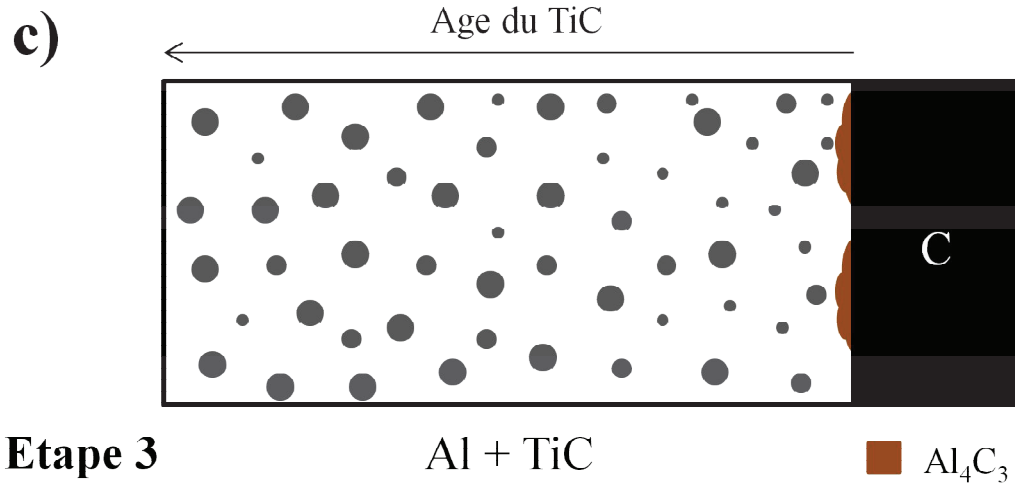
### 3- Troisième étape : évolution vers l'équilibre

Le mécanisme de nucléation en phase liquide, évoqué à la 2<sup>ème</sup> étape, suppose que la composition de la phase  $TiC_z$  corresponde à chaque instant à la composition d'équilibre avec le liquide. Cela implique que les évolutions de la phase B1\_FCC constatées sur les diffractogrammes X sont associées à une évolution de la composition du liquide (cf. **Figure III.14**).

Expérimentalement, au cours du traitement thermique entre 1 min et 64 min, le diffractogramme X de la poudre de renfort extraite évolue de manière significative. Tout d'abord, la valeur du paramètre de maille augmente tandis que le ratio d'intensité des pics (111) et (200) diminue. Cette première évolution correspond classiquement à une évolution de composition de la phase et indique que cette phase oxycarbure B1\_FCC chemine dans le système, sous l'effet d'une force motrice qui l'amène vers la composition d'équilibre finale. Dans le même temps, les pics de diffraction s'affinent de manière importante, ce qui est le signe d'une population de cristallites homogène et en croissance. Ces deux évolutions simultanées montrent que la population des particules de phase B1\_FCC est à la fois homogène et en évolution de composition au cours de la première heure de traitement thermique.

Lorsque le composé qui est limitant pour la réaction, à savoir  $\epsilon-Al_3Ti$  pour les principales compositions étudiées, est entièrement consommé, la composition moyenne du liquide peut évoluer vers la composition d'équilibre final,  $L_C$ , qui correspond au sommet du triangle ( $L_C - Al_4C_3 - B1\_FCC$ ) et qui est donné par Frage et al. [Fra98] comme 0.37at.% Ti et  $4.10^{-3}$ at.% C (Cf **Figure IV.3.a**). Le liquide qui était donc globalement saturé en Titane et par conséquent proche de la composition,  $L_{Ti}$ , du sommet du triangle triphasé ( $L_{Ti} - \epsilon-Al_3Ti - B1\_FCC$ ) donné par Frage et al. comme 5,25 at.%Ti et  $8,9.10^{-5}$  at.% C, va se désaturer en titane pour rejoindre l'équilibre triphasé ( $L_C - Al_4C_3 - B1\_FCC$ ) (cf. **Figure IV.3.b**). Au cours de cette troisième étape, la réaction de formation du renfort  $TiC_z$  va se poursuivre entre le Titane encore en solution dans le liquide (5.25at.%Ti maximum) et le carbone restant. Ce cheminement du liquide illustré sur la **Figure IV.3.b** va s'accompagner de la formation d'une quantité de renfort  $TiC_z$  qui est estimé dans le **Tableau IV.2** et qui induit une évolution du taux de renfort  $TiC_z$  de 40 wt.% à 42 wt.% environ.





**Figure IV.3 :** Troisième étape : **a)** vue élargie de la zone monophasée liquide de la section isotherme à 1000°C du ternaire Al-C-Ti calculée à l'aide de la base de données SSOL4, **b)** évolution de la concentration en C et en Ti du liquide (les deux axes, pour  $x(\text{Ti})$  et  $x(\text{C})$ , ne sont pas à la même échelle), **c)** évolution des particules de renfort dans le temps.

Cependant, la population des particules de phase B1\_FCC est également caractérisée par des pics de diffraction symétriques et dont la largeur à mi-hauteur diminue avec le temps ce qui implique l'existence d'une population homogène malgré son évolution en composition (cf. **Figure IV.3.c**). Si l'évolution en composition des particules suit celle du liquide, elle est en revanche cinétiquement limitée par des étapes de diffusion en phase liquide et en phase solide qui sont responsables de leur homogénéisation. Le coefficient de diffusion du carbone dans un liquide métallique est classiquement considéré comme étant voisin de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui implique que la longueur de diffusion pour un temps de l'ordre de 100 s est supérieure à 300  $\mu\text{m}$ . Au vu de la microstructure obtenue, avec des particules de 100 nm séparées par des distances de 10 nm également (Cf. **Figure III.6** et **Figure III.7**), cette longueur indique que la diffusion en phase liquide ne peut être limitante. En ce qui concerne la diffusion dans la phase B1\_FCC, Van Loo et al. [VL89] ont reporté que la valeur du coefficient d'inter-diffusion est donnée par l'expression suivante :  $\bar{D}(\text{TiC}_z) = 0,48 \exp(9,2 \times (1 - z)) \exp \frac{-39500}{T}$

La valeur obtenue à 1000°C varie de  $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $z = 0.5$  à  $2,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $z = 0.96$  ce qui conduit pour des particules de 100 nm (borne supérieur du diamètre des particules observées) à des temps de diffusion maximum de l'ordre de quelques centaines de secondes. Les valeurs de coefficient de diffusion reportées dans la littérature pour l'oxygène, initialement présent dans les premiers cristaux de phase B1\_FCC, sont 100 à 10000 fois plus



faibles que pour le carbone, ce qui conduit à des longueurs de diffusion en 1h à 1000°C de seulement 12 nm [Sch84].

Ces ordres de grandeurs sur la diffusion de C et O dans la phase B1\_FCC, associés au mécanisme que nous proposons dans lequel l'oxygène présent dans les particules a été incorporé au début de la réaction, militent pour l'existence d'une structure cœur-coquille, avec la présence de O uniquement à cœur. Cependant, on pourrait s'attendre avec une telle structure à l'existence d'un épaulement à droite (faible valeur de paramètre de maille) sur les pics de diffraction de la phase B1\_FCC. Or ces pics sont très clairement symétriques. Nous avons donc pris le parti d'émettre l'hypothèse que les particules de la phase B1\_FCC sont homogènes en composition et ce, malgré la faible valeur du coefficient de diffusion reportée dans la littérature pour l'oxygène. Néanmoins, cela invite à reconsidérer les données de diffusion de O dans la phase B1\_FCC qui sont à la fois ancienne et très peu nombreuses dans la littérature.

En résumé, ces temps caractéristiques de diffusion sont compatibles avec la caractérisation d'une population de particules de phase B1\_FCC homogène malgré son évolution en composition dans le temps. Il est toutefois raisonnable de considérer qu'il n'est pas impossible que les particules aient une structure de type cœur-coquille avec des gradients de composition résiduels.

Par ailleurs, la désaturation progressive du liquide en Ti va favoriser la formation du composé  $\text{Al}_4\text{C}_3$  à l'interface avec le graphite. Auparavant, dans les conditions riches en Ti, celui-ci pouvait localement se former mais était rapidement consommé par le Ti pour former le renfort  $\text{TiC}_z$ . L'activité de Ti diminuant dans le liquide,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  peut se développer autour des particules de graphite restantes. C'est la raison pour laquelle la teneur en  $\text{Al}_4\text{C}_3$  mesurée par l'analyse des gaz résultant de l'hydrolyse du composite a tendance à augmenter au cours du temps (cf. **Figure III.13**).

Dans le même temps, on observe une croissance modérée des particules dont le diamètre double en 1h à 1000°C tandis qu'il augmente de 35% à 900°C. Le ratio taille de particules sur taille de cristallites se maintient proche de 2 au cours du temps, il est probable que les particules soient monocristallines lors de leur nucléation et le demeurent au cours de leur croissance.

#### 4- Caractérisation de l'équilibre

Les expériences réalisées à 900°C pendant 430 heures sur les compositions HK18 (5 wt.% C) et HK19 (10 wt.% C) avaient pour objectif d'identifier les équilibres thermodynamiques autour du biphasé Liquide –  $\text{TiC}_z$ . La composition de la phase B1\_FCC en équilibre avec le liquide permettrait de déterminer une différence de composition possible de cette phase en fonction du triangle de composition. Les compositions étudiées sont présentées sur la **Figure III.33** : sur un axe de composition en carbone, la première doit se situer dans le premier triangle au-delà du domaine biphasé (Liquide –  $\text{TiC}_z$ ) (HK19), l'autre dans le premier triangle au-dessous de ce même domaine (HK18). Les résultats obtenus indiquent clairement que ces compositions conduisent après traitement à 900°C à des équilibres triphasés impliquant les phases citées dans le **Tableau IV.3**.

**Tableau IV.3 :** Présentation des équilibres thermodynamiques obtenus après 430 heures à 900°C pour les compositions HK18 et HK19.

	Composition initiale	Phases en présence après 430h à 900°C Nature / Proportion massique					Selon [Wit15]	Selon SSOL4 [SGTE05]
		$\epsilon$ -Al <sub>3</sub> Ti	Al	B1_FCC	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
HK18	Al <sub>3</sub> Ti + 5wt.%C Coté riche en Ti Al + Al <sub>3</sub> Ti + B1_FCC	-	Bal.	24,5 %	0,1 %	3,7%	Al : 44,17 % N-Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> : 39 % $\epsilon$ -Al <sub>3</sub> Ti : 16,8%	Al : 42,8 % B1_FCC : 28,4 % $\epsilon$ -Al <sub>3</sub> Ti : 28,7 %
		$\epsilon$ -Al <sub>3</sub> Ti	Al	B1_FCC	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al : 49 % B1_FCC : 43,3 % Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> : 7,7 %	Al : 49 % B1_FCC : 40,7 % Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> : 10,3 %
HK19	Al <sub>3</sub> Ti + 10wt.%C Coté riche en C Al + Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> + B1_FCC	Bal.	Bal.	32,7 %	9,8 %	1,3 %		
		$\epsilon$ -Al <sub>3</sub> Ti	Al	B1_FCC	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

Ces résultats permettent clairement d'identifier la nature des triangles adjacents au domaine biphasé (Liquide –  $\text{TiC}_z$ ) et de conclure sur la nature de la troisième phase formée à la sortie de ce domaine :  $\text{Al}_4\text{C}_3$  pour le côté riche en C et  $\varepsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$  pour le côté riche en Ti. Nous confirmons donc les études expérimentales de [Via95, Jaf93, Fru97]. Ce résultat est en revanche en contradiction avec les choix faits par Witusiewicz et al. dans leur optimisation du système ternaire Al-C-Ti qui conduisent à la formation de la phase MAX N- $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  du côté riche en Ti du domaine biphasé (Liquide –  $\text{TiC}_z$ ) [Wit15]. Concernant la proportion des phases à l'équilibre, nos résultats sont en accord, aux erreurs de mesure près, avec les données issues de la base SSOL4 [SGTE05] (Tableau IV.3).

De plus, la caractérisation des résidus solides (DRX et Rietveld) issus de la dissociation chimique des échantillons HK18 et HK19, traités à 900°C pendant 430 heures, aboutit à la mesure de paramètres de maille respectivement de 432,5 pm et 432,8 pm (Cf. Tableau III.17), ce qui nous donne l'indication que la composition des phases B1\_FCC tend vers la composition stœchiométrique  $\text{TiC}_{0,98}$ . Mais comme cela a été évoqué dans le chapitre III, un tel paramètre de maille ne permet pas de conclure clairement en la teneur en C et en O (Selon la courbe de Storms, le rapport C/Ti est compris entre 0,7 et 1 pour le même paramètre de maille).

Au final, malgré les différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX, ICP), nous ne pouvons pas, à ce stade, conclure sur un écart de composition entre la phase B1\_FCC issue de l'équilibre  $\text{L}_\text{C}\text{-Al}_4\text{C}_3\text{-B1\_FCC}$  et la phase B1\_FCC issue de l'équilibre  $\text{L}_\text{Ti}\text{-Al}_3\text{Ti-B1\_FCC}$ . Aucune conclusion ne peut être faite concernant la stœchiométrie déterminée selon Frage et al. [Fra98]. Les compositions de phase obtenues se situent dans le domaine haut de la courbe de Storms [Sto67], mais l'on ne peut apporter plus de précision.

Enfin, les analyses ont permis de quantifier Al dans la phase  $\text{TiC}_z$ . Cette teneur est très faible, comprise entre 14 et 64 ppm (wt.). Elle vient corroborer les résultats de la littérature indiquant une faible limite de solubilité de Al dans le carbure [Ker84] et infirmer les choix faits dans l'optimisation de Witusiewicz et al. [Wit15] qui considèrent une solubilité de Al beaucoup plus importante (jusqu'à 10 at.%).

### II- Généralisation : quels critères pour obtenir un PRMMC par synthèse réactive ?

Au cours de ce travail, nous avons envisagé différents systèmes afin de tenter de mettre en évidence les critères qui doivent être remplis par un mélange de précurseurs pour pouvoir être utilisés dans l'objectif de produire un PRMMC par synthèse réactive.

#### 1- Les équilibres entre phases

Le premier des critères est bien entendu que les équilibres entre phases dans le système soient favorables. Cela signifie que les deux précurseurs envisagés doivent pouvoir être portés à une température à partir de laquelle ils ne sont plus en équilibre et pour laquelle la réaction d'un mélange de composition judicieusement choisi, à l'intersection de la ligne de composition reliant les précurseurs et de la conode reliant les produits réactifs, conduira à l'obtention de la phase matrice et du renfort.

L'un au moins des précurseurs doit fournir l'élément qui formera la matrice, qui doit être liquide à la température de réaction. Pour l'exemple, dans la synthèse réactive de  $\text{Al} + \text{TiC}$ , le précurseur fournissant l'élément qui formera la matrice est  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti}$ . Les deux autres éléments, présent chacun dans l'un des précurseurs, doivent avoir une affinité chimique importante l'un avec l'autre, c'est la réaction entre eux pour produire les premières particules de la phase renfort qui va initier la réaction de formation du composite.

#### 2- Le cheminement réactionnel

Le mécanisme selon lequel procède la réaction possède également une grande importance. Il peut être relié au concept de chemin de diffusion : la réaction entre les matériaux précurseurs va conduire à la formation d'une séquence spatiale et temporelle de phases au sein du système considéré. C'est le cheminement de la réaction dans les équilibres entre phases du système. Ce cheminement peut être favorable à la synthèse réactive ou défavorable.

Le cas du mélange de précurseurs  $\gamma\text{-AlTi} + \text{C}$  illustre bien ce critère. Tout comme le mélange  $\epsilon\text{-Al}_3\text{Ti} + \text{C}$ , la section isotherme à  $1000^\circ\text{C}$  indique clairement que ce couple de précurseurs n'est pas en équilibre à cette température et peut conduire à l'obtention de  $\text{Al}$  liquide et de  $\text{TiC}_z$  (cf **Figure I.3**, section isotherme à  $1273\text{K}$  du système ternaire  $\text{Al-C-Ti}$ ). Cependant, les résultats expérimentaux obtenus montrent que la réaction n'a pas lieu à  $1000^\circ\text{C}$  et que à  $1200^\circ\text{C}$  on obtient bien la formation du carbure  $\text{TiC}_z$  mais pas de la phase liquide riche en  $\text{Al}$ . Le précurseur  $\gamma\text{-AlTi}$  présente la particularité de posséder un domaine d'existence en

composition relativement large. Ainsi, à 1000°C, il peut s'étendre de 40 at.% Ti (54 wt.%) à 51 at.% Ti (65 wt.%), soit des ratios massiques Ti/Al compris entre 1,17 et 1,86. Or, la composition initiale du précurseur  $\gamma$ -AlTi (cf. **Tableau III.16**) correspond à un ratio massique de 1,82 c'est à dire à une composition riche en Ti. Dans ce cas, comme l'ont montré Viala et al. [Via95], la réaction de formation de  $TiC_z$  à partir du Ti contenu dans l'aluminiure ne conduit pas à la libération de Al liquide mais à une évolution de stœchiométrie vers les compositions plus riche en Al du précurseur  $\gamma$ -AlTi. Les conséquences de ce cheminement différent, avec l'évolution de la composition du précurseur plutôt que la formation d'une phase liquide Al, sont la formation d'une couche continue de  $TiC_z$  entre  $\gamma$ -AlTi et C puis le développement lent d'une zone réactionnelle par diffusion en phase solide.

Cet exemple illustre à la fois l'importance de connaître le cheminement réactionnel mais également l'intérêt de partir d'un précurseur de type composé ligne ou défini qui, lors de la réaction de formation du renfort, conduira plus sûrement à la libération de l'élément matrice.

Le cas de la synthèse du composite Al- $Al_3B_{48}C_2$  apporte une seconde illustration intéressante de l'influence du mécanisme réactionnel. Dans ce système, la matrice et le renfort ont été obtenus à partir de la décomposition du précurseur  $AlB_2$  à l'intérieur d'un creuset graphite. Nous avons dans ce cas tiré parti de la décomposition de nature péritectique de  $AlB_2$  selon la réaction **IV.2** :



Dans le cas d'une réaction péritectique, une phase liquide est produite qui peut constituer la future matrice du composite tandis que la phase solide formée en sera le renfort. Pour la décomposition de  $AlB_2$  en creuset graphite, la saturation en carbone du liquide Al formé conduit rapidement à la formation non pas de  $AlB_{12}$  mais du composé  $\tau_3$ - $Al_3B_{48}C_2$  selon la réaction **IV.3** :

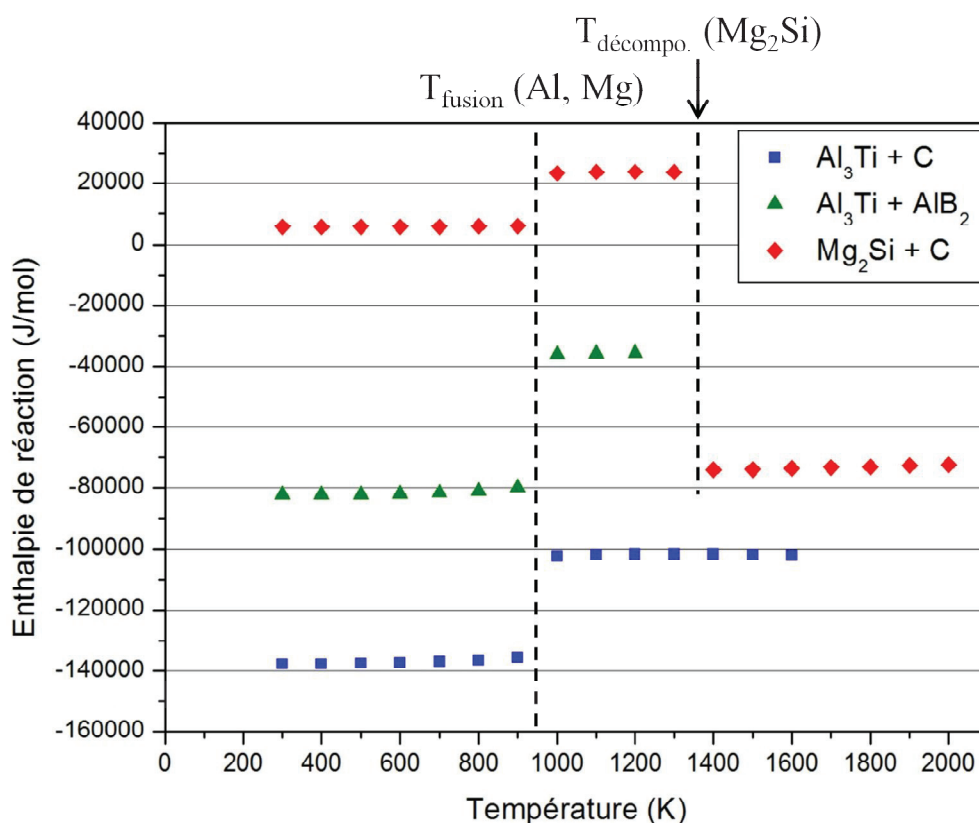


Cette réaction conduit naturellement à un taux de renfort massique de 52%. Il est important de souligner la simplicité de mise en œuvre de cette solution de synthèse qui ne nécessite pas le mélange/broyage de plusieurs poudres et qui permet, par la réaction de formation, de produire des renforts et une interface matrice/renfort *in situ*, c'est à dire a priori exempts de défauts.

### 3- L'exothermicité de la réaction

La cinétique de la réaction de formation du composite Al-TiC à partir des précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C est remarquable. En effet, en moins de 1 min à  $900^\circ\text{C}$ , soit moins de  $100^\circ\text{C}$  au-dessus de la température à partir de laquelle Al et TiC sont en équilibre ( $812^\circ\text{C}$ ), la réaction est déjà quasiment totale. La réaction de formation du carbure TiC à partir de Ti et C est réputée possible par des techniques de type combustion autopropagée (SHS pour *Self-propagating Heating Synthesis*) [Yi90] et cette caractéristique a d'ailleurs déjà été mise à profit dans certains procédés de synthèse de composites à renforts TiC [Cho92]. Ce type de synthèse s'entretient et se propage par la chaleur libérée lors de la réaction. Afin de vérifier si l'exothermicité de la réaction jouait un rôle important dans la méthode de synthèse réactive étudiée, nous avons réalisé des essais sur le couple de précurseurs  $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{C}$ . Les résultats expérimentaux ont montré qu'il est possible de former un composite Mg-SiC par réaction entre les précurseurs, mais uniquement au-delà de  $1200^\circ\text{C}$  (Cf. **Chapitre III.II.3**).

La **Figure IV.4** représente les enthalpies de réaction en fonction de la température pour l'ensemble des réactions de synthèse envisagées au cours de cette étude. Les grandeurs ont été calculées à l'aide du logiciel ThermoCalc en utilisant les données thermodynamiques de la base SSUB [SGTE99]. Il apparaît clairement sur cette figure que les réactions de formation de TiC sont les plus exothermiques et que dans le cas du composite Mg-SiC, il n'a finalement pu être obtenu qu'au delà de  $1200^\circ\text{C}$ , lorsque la réaction devient exothermique, à la décomposition congruente du précurseur  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .



**Figure IV.4 :** Enthalpie de réaction en fonction de la température pour l'ensemble des réactions de synthèse envisagées au cours de cette étude.

De manière plus précise, les potentialités d'une réaction pour donner lieu à une synthèse de type SHS sont classiquement évaluées à partir de critères thermodynamiques comme par exemple le calcul du rapport  $\frac{\Delta_{rxn}H(298K)}{\sum_i C_p(P_i)}$  entre l'enthalpie de la réaction et la somme pondérée des capacités calorifiques des produits à 298K. La température obtenue en calculant ce rapport est proportionnelle et voisine de la température adiabatique, c'est à dire la température qui serait obtenue par la réaction si celle-ci était suffisamment rapide pour qu'aucun échange thermique avec l'environnement ne puisse avoir lieu. On considère généralement que si cette température adiabatique est supérieure à 2000K, alors la réaction génère assez de chaleur pour être auto-propagée [Moo95]. D'autres critères ont également été proposés et l'on peut par exemple retenir celui de Su et al. [Su14] qui consiste à vérifier si la chaleur libérée par la réaction est en mesure de faire fondre l'un des réactifs, en considérant qu'alors, la dissolution du second dans le premier rendra la réaction possible. Dans ce cas, il convient de calculer le ratio entre la température adiabatique et la température de fusion du réactif le moins réfractaire. Un ratio supérieur à 1 serait l'indication d'un cas favorable aux



synthèses de type SHS. **Tableau IV.4** ci-dessous présente ces critères pour les différentes réactions étudiées pour lesquelles les données thermodynamiques sont connues

**Tableau IV.4 :** Valeur de  $\Delta H_{298}/C_P(298K)$  et ratio avec la température de décomposition du réactif le moins réfractaire pour les différentes réactions étudiées (données thermodynamiques extraites de la base SSUB [SGTE99]). La dernière colonne indique si la réaction de synthèse a été obtenue ou non.

Réaction	$\Delta H_{298}/C_P(298)$ (K)	$\Delta H_{298}/C_P(298) / T_{\text{melt}}$	Synthèse possible
$\text{Al}_3\text{Ti} + \text{C} \rightarrow 3 \text{Al} + \text{TiC}$	1570	0,95	Oui
$\text{AlTi} + \text{C} \rightarrow \text{Al} + \text{TiC}$	2598	1,51	Non
$\text{Al}_3\text{Ti} + \text{AlB}_2 \rightarrow 4 \text{Al} + \text{TiB}_2$	772	0,63	Oui
$\text{Mg}_2\text{Si} + \text{C} \rightarrow 2 \text{Mg} + \text{SiC}$	-33	-0,03	Non

A partir des valeurs du **Tableau IV.4**, à l'exception de la réaction utilisant le précurseur  $\gamma$ -AlTi, aucune des réactions de synthèse envisagées ne peut être considérée comme une réaction de type auto-propagée. La satisfaction des critères de la combustion auto-propagée ne semble donc pas être une condition suffisante à la réussite d'une synthèse réactive. De plus, le respect de ces critères n'apparaît pas non plus comme une condition suffisante étant donné qu'ils sont satisfaits dans le cas du précurseur  $\gamma$ -AlTi malgré l'échec de la synthèse observé dans ce cas. Cependant, comme on peut le voir dans le cas de la réaction entre  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et C, il est nécessaire que la réaction soit au moins exothermique, faute de quoi la synthèse n'est pas possible. De plus, dans le cas de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , la réaction devient exothermique lorsque la température excède la température de fusion congruente du composé. Dans ces conditions, le précurseur graphite est alors en contact avec un liquide de composition  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , ce qui favorise la formation d'une zone de réaction sous forme de couche continue autour des particules de carbone (Cf. **Figure III.51**) et non la nucléation de particules au sein de la matrice Mg.

### III- Synthèse et perspectives

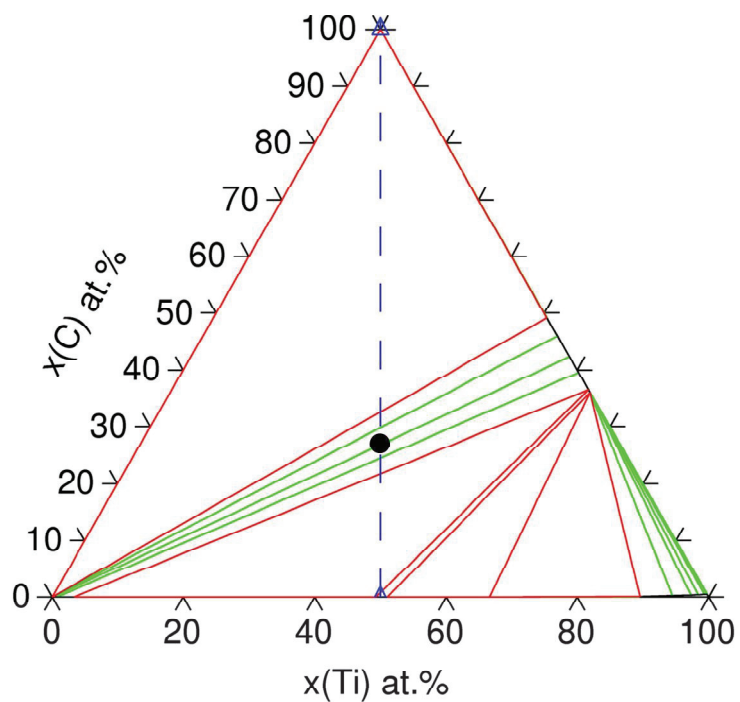
Finalement, à l'issue de ce travail, nous proposons les critères suivants pour l'élaboration d'un CMM par la voie de synthèse réactive globale :

1. Les équilibres entre phases doivent, dans un domaine de température accessible, permettre la réaction recherchée
2. La réaction doit être exothermique
3. Le chemin réactionnel doit favoriser la libération « intense » à l'état liquide de l'élément constituant la matrice

Ce dernier point apparaît finalement comme essentiel. Il est le garant d'une réaction qui favorisera la formation des particules de renfort par nucléation au sein de la phase liquide mais il permettra aussi de limiter le temps de croissance et donc la taille des renforts. S'il apparaît comme déterminant il est en revanche le paramètre le moins prédictible. On peut s'appuyer sur le concept de chemin de diffusion pour tenter une prédiction mais dans des systèmes complexes, ce chemin n'est pas nécessairement unique. De plus, les aspects cinétiques de la réaction sont difficiles à prévoir et nécessiteront, pour être évalués, la réalisation d'expériences de mises en œuvre pratiques.

Une fois ces critères énoncés, il importe de les vérifier en envisageant de nouveaux systèmes susceptibles de conduire à la formation de composites par cette voie de synthèse réactive globale. Si dans un premier temps on reste dans le cadre de PRMMC renforcés par des carbures, l'un des précurseurs peut être le carbone tandis que le second doit être un composé contenant un élément formant un carbure stable (Si, Ti, Ta, V, Zr...) tandis que le second constitue la matrice du CMM que l'on cherche à élaborer (Al, Cu, Mg, Ni...).

A titre d'exemple, la réaction entre le composé AgTi et le graphite apparaît comme potentiellement intéressante pour produire une matrice d'argent renforcée par des particules de TiC. Un mélange AgTi-5,5wt.%C (rond noir sur la **Figure IV.5**) conduirait à la synthèse d'un composite Ag-34wt.%TiC (Cf. **Figure IV.5**). Ce type de composite pourrait représenter un intérêt en vue de synthétiser un matériau conducteur avec des propriétés mécaniques de résistance améliorées.



**Tableau IV.5 :** Section isotherme à 900K calculée à partir de la base SSOL 4 [SGTE05] du système ternaire Ag-C-Ti. La ligne de composition entre AgTi et C est figurée en pointillés bleus. Le rond noir présente la composition initiale AgTi-5,5wt%C qui pourrait conduire à l'obtention d'un composite Ag-34wt.%TiC.



## **Conclusion et Perspectives**



### I- Conclusions

Dans le cadre du projet ANR NanoTiCAI, un composite à matrice métallique aluminium et renfort particulaire TiC, de taille nanométrique, a été élaboré par une voie de synthèse réactive à partir de poudres de précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C de taille submicrométrique.

Des essais de traction ont démontré que ce composite présente des propriétés mécaniques exceptionnelles et notamment un compromis résistance/ductilité inédit au regard du taux de renfort particulièrement élevé (34wt.%). Si nous n'avons pas montré le lien direct entre les propriétés et le mode de synthèse, nous montrons en revanche que la voie de synthèse réactive conduit à une microstructure très particulière avec une répartition homogène des particules de renfort dans la matrice et l'absence d'effet de *clustering* des particules. Cette configuration trouve son origine dans le mécanisme réactionnel.

L'étude du mécanisme réactionnel conduisant à la formation du composite Al-TiC par la réaction entre les précurseurs  $\text{Al}_3\text{Ti}$  et C a permis dans un premier temps de révéler que la réaction entre les précurseurs est extrêmement rapide. En effet elle peut être considérée comme totale après seulement 1min à 900°C. Cette réaction trouve sa force motrice dans la formation du renfort TiC à partir du carbone et du Ti contenu dans l'aluminiure. La formation du renfort TiC conduit alors à la libération d'une grande quantité de Al. La formation de cette phase liquide favorise ensuite la formation des particules de renfort par un mécanisme de nucléation. Cette succession d'étapes élémentaires est à l'origine de la microstructure du composite constituée de particules nanométriques, distribuées de manière homogène dans la matrice aluminium. L'analyse détaillée des particules de renfort TiC a montré qu'il s'agit en réalité d'une phase oxycarbure  $\text{TiCO}$ . Ces résultats démontrent la présence de l'oxygène dans le système, élément qui peut provenir de couches d'oxydes initialement présentes sur les particules de poudres de précurseurs. Néanmoins, la composition de cette phase tend à évoluer dans le temps vers une composition stœchiométrique plus proche de la composition binaire TiC par une incorporation continue de carbone, après épuisement de la source d'oxygène.

L'étude de ce système ainsi que les essais réalisés sur d'autres systèmes ternaires, nous ont permis de mettre en évidence les critères à remplir par les précurseurs afin de réaliser un composite à matrice métallique par la voie de synthèse réactive globale. D'une part, il est nécessaire qu'il y ait un équilibre entre les phases matrice et renfort, produits de la réaction, dans un domaine de température compatible avec un procédé de synthèse industrialisable. Cela implique aussi, qu'à cette température, les précurseurs ne soient pas à l'équilibre et que

la matrice formée soit à l'état liquide afin de favoriser la diffusion des éléments et par conséquent la cinétique de réaction. D'autre part, le chemin de diffusion joue un grand rôle. Selon le choix des précurseurs, ce cheminement peut être favorable ou défavorable à la formation du PRMMC. Ainsi nous avons montré que la formation d'une phase liquide empêche la formation de couches continues de produits entre les réactifs et favorise donc la formation de la phase renfort sous forme de particules au sein de la matrice. Enfin, le dernier critère est l'exothermicité de la réaction. La chaleur libérée au cours de la réaction permet une meilleure propagation ainsi qu'un auto-entretien de la réaction. Il est par conséquent nécessaire que la réaction soit exothermique sans pour autant qu'elle puisse être considérée comme une réaction de type auto-propagée. De manière générale, on peut résumer de manière caricaturale ces critères en considérant qu'il est important pour la réussite du procédé de synthèse réactive que la réaction considérée soit la plus intense possible, conduisant ainsi à la microstructure la plus divisée et la plus fine.

Une généralisation de cette voie de synthèse réactive globale est donc clairement envisageable, même si les critères définis restreignent assez fortement le champ d'application possible.



### II- Perspectives

Du point de vue des perspectives, comme évoqué plus haut, nous pouvons envisager de généraliser la voie de synthèse réactive globale à d'autres systèmes. Cette extension passe par les trois critères cités précédemment - l'équilibre entre les phases matrice et renfort, des précurseurs qui ne sont pas à l'équilibre à la température de synthèse et une matrice à l'état liquide lors de sa formation – et auxquelles le système choisi devra répondre. Le système ternaire Ag-C-Ti présente un intérêt car on peut envisager la synthèse, à partir des précurseurs AgTi et C, d'un composite Ag-34wt.%TiC.

Les essais préliminaires sur le système ternaire Al-B-C ont ouvert de nouvelles perspective pour cette voie de synthèse. En effet, cette étude a démontré qu'il était possible de synthétiser un composite à matrice métallique à partir de la décomposition péritectique de la phase AlB<sub>2</sub>. Cette décomposition amène à la formation d'une matrice liquide ainsi que d'un renfort solide. De même que pour le ternaire Al-C-Ti, le système répond aux trois critères exigés par cette voie de synthèse réactive. De plus, pour le moment, l'étude s'est limitée à la variation d'un unique facteur qui est la température. Il serait, par exemple, intéressant d'étudier l'impact de la granulométrie de la poudre d'AlB<sub>2</sub> initiale. Enfin, en se basant sur la décomposition péritectique observée dans le système Al-B-C et en choisissant le carbone comme précurseur, il peut être envisagé d'opter un second précurseur, un composé binaire, dont le premier élément formerait la matrice et le second la phase de renfort sous la forme d'un carbure.

Pour en revenir au système Al-C-Ti, l'étude réalisée au court de cette thèse a apporté un grand nombre de réponses sur la compréhension du système. Elle a aussi mis en avant des limites. En effet, nous avons été confrontés au manque de données dans la littérature pour réaliser des calculs thermodynamiques. Une étude approfondie sur le sujet permettra de constituer une nouvelle base de données pour les calculs thermodynamiques.

Enfin, l'étude du renfort obtenu a mis en évidence que la phase formée est située, non pas dans le binaire Ti-C comme nous l'avons envisagé, mais dans le système ternaire Ti-C-O. Le composite est donc formé dans un système plus complexe, Al-C-O-Ti, qui n'a jusque là jamais été étudié. Il n'y donc pas de bases de données dans la littérature pour la réalisation de calculs thermodynamiques, il y a donc là une nouvelle voie d'étude envisageable.



## **Annexes**



**Annexe I.1 :**

L'oxycarbure de titane peut se modéliser sous la forme de deux sous-réseaux. Un premier sous-réseau pour les atomes de titane et les lacunes et un second sous-réseau pour les atomes de carbone, d'oxygène et de lacunes. Ce modèle pour le Ti(C,O) est écrit, dans ce manuscrit, comme suit :

$$\left( \text{Ti}_{y_{\text{Ti}}^1}, \square_{y_{\square}^1} \right)_{1-z} \left( \text{C}_{y_{\text{C}}^2}, \text{O}_{y_{\text{O}}^2}, \square_{y_{\square}^2} \right)_z \quad (\text{A.I.1})$$

Dans ce modèle, le symbole «  $\square$  » représente les lacunes tandis que les  $y_A^i$  représentent le taux d'occupation du constituant A sur le sous-réseau i. Enfin, 1-z indique le taux de remplissage global du sous-réseau 1 et z le taux de remplissage global du sous-réseau 2.

Sur le premier sous-réseau, celui de Ti, nous avons :

$$y_{\text{Ti}}^1 + y_{\square}^1 = 1 \quad (\text{A.I.2})$$

Sur le second sous-réseau, celui de C et O, nous avons :

$$y_{\text{C}}^2 + y_{\text{O}}^2 + y_{\square}^2 = 1 \quad (\text{A.I.3})$$

On émet l'hypothèse que l'on se trouve à une ligne de composition, définie par le paramètre de maille obtenu par affinement Rietveld, dans une solution solide définie par :

- $x_{\text{Ti}}$ , fraction de Ti
- $\alpha = \frac{x_{\text{C}}}{x_{\text{O}}}$ , ratio entre C et O

On exprime alors  $x_{\text{Ti}}$  à partir des taux d'occupations de sites  $y_A^i$  :

$$x_{\text{Ti}} = \frac{y_{\text{Ti}}^1}{y_{\text{Ti}}^1 + y_{\text{C}}^2 + y_{\text{O}}^2}$$

On en déduit le taux d'occupation  $y_{\text{Ti}}^1$  :

$$y_{\text{Ti}}^1 = \frac{x_{\text{Ti}}(y_{\text{C}}^2 + y_{\text{O}}^2)}{1 - x_{\text{Ti}}}$$

$$y_{\text{Ti}}^1 = \frac{x_{\text{Ti}}(1 + \alpha)}{1 - x_{\text{Ti}}} y_{\text{O}}^2 = 1 - y_{\square}^1 \quad (\text{A.I.4})$$

Sur le second sous-réseau, celui de C et O, nous avons :

$$y_O^2 (1 + \alpha) + y_{\square}^2 = 1$$

Soit, d'après l'expression **A.I.4**, nous avons :

$$y_O^2 (1 + \alpha) = \frac{(1 - y_{\square}^1)(1 - x_{Ti})}{x_{Ti}}$$

Et donc,

$$(1 - y_{\square}^1) \frac{(1 - x_{Ti})}{x_{Ti}} + y_O^2 = 1 \quad (\text{A.I.5})$$

D'après les équations **A.I.4** et **A.I.5**, nous obtenons la relation entre les deux taux fractions de lacunes entre les sous-réseaux 1 (Ti) et 2 (C et O) :

$$y_{\square}^2 = \frac{(2 \cdot x_{Ti} - 1)}{x_{Ti}} + y_{\square}^1 \frac{(1 - x_{Ti})}{x_{Ti}} \quad (\text{I.5})$$

**Annexe I.2 :****Tableau A.1** : Evolution des propriétés mécaniques selon la voie de synthèse utilisée et en fonction du taux de renfort incorporé.

Composite	Procédé	Référence	Module d'Young (GPa)	$\sigma_{e0,2\%}$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	Allongement à la rupture (%)	$K^*$ (J/cm <sup>3</sup> )
Al-10vol.%TiC	MP	[Ken01a]	88	72	120	25	24,00
Al-10vol.%TiC	MP + extrusion	[Ken01a]	89	79	129	32	33,28
Al-13,5vol.%TiC	MP	[Ton98b]	-	169	242	20	41,10
Al-15vol.%TiC	MP	[Sat92]	105	173	239	6,84	14,09
Al-10vol.%TiC	Casting	[Ken01a]	87	57	109	24	19,92
Al-10vol.%TiC	Casting + extrusion	[Ken01a]	90	69	123	30	28,80
Al-10vol.%TiC	Casting	[Maz13]	-	66	115	27	24,44
Al-10.vol.%TiC	Flux casting	[Kar97]	85	103	127	22	25,30
Al-15.vol.%TiC	Flux casting	[Kar97]	92	111	140	12	15,06
Al-18.vol.%TiC	Flux casting	[Kar97]	98	128	163	8	11,64
Al-15vol.%TiC	XD	[Mit93]	88	110	153	20	26,30
Al-15vol.%TiC	RSP + extrusion	[Ton98b]	81	296	336	14,9	47,09

 $\sigma_{e0,2\%}$  : Limite d'élasticité. $\sigma_R$  : Limite à la rupture. $K^*$  : Energie à la rupture.

MP : Métallurgie des poudres, Cf. p.29.

Casting : Cf. p.30.

Flux casting : -

XD : Cf. p.33.

RSP : Cf. p.34.

### **Annexe II.1 :** Procédure de calibration des volumes du dispositif d'hydrolyse

L'ampoule de prélèvement, mise sous vide secondaire au préalable à une pression  $P_A$  connue (de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar) est connectée au dispositif d'hydrolyse. On met à pression atmosphérique le volume  $V_m$  que l'on souhaite calibrer en ouvrant les vannes qui isolent le dispositif. Le volume  $V_m$  à calibrer est ensuite isolé avant l'ouverture de la vanne de séparation avec l'ampoule de prélèvement. Lorsque le volume total est à l'équilibre, on relève la valeur de la pression  $P_{eq}$  grâce au capteur de pression.

Plus concrètement, prenons l'exemple de  $V_{m3}$ , volume faisant la liaison entre les différentes parties (Ballon, capteur, ampoule de prélèvement et système de purge) du dispositif d'hydrolyse. A l'état initial, le système est composé de l'ampoule de prélèvement et du volume  $V_{m3}$ . Nous avons donc d'après la loi des gaz parfaits :

- l'ampoule de prélèvement (de volume  $V_A$  et de pression  $P_A$ ) contenant un nombre de moles résiduel  $n_{res}$  :

$$P_A \times V_A = n_{res} \times RT \quad (\text{A.II.1})$$

$$n_{res} = \frac{P_A \times V_A}{RT} \quad (\text{A.II.2})$$

- le volume  $V_{m3}$  à une pression  $P_i$  ( $P_i = P_{atm}$ ) et  $n_i$  moles

$$P_i \times V_{m3} = n_i \times RT \quad (\text{A.II.3})$$

$$n_i = \frac{P_i \times V_{m3}}{RT} \quad (\text{A.II.4})$$

A l'état final, après détente de l'air contenu dans  $V_{m3}$  dans l'ampoule de prélèvement, le système se présente ainsi :

- un volume total  $V_t = V_{m3} + V_A$ , un nombre de moles  $n_t = n_{res} + n_i$ , à une pression finale  $P_f$ .

$$n_{res} + n_i = \frac{P_f \times V_A}{RT} + \frac{P_f \times V_{m3}}{RT}$$

$$n_{res} + n_i = \frac{P_f (V_A + V_{m3})}{RT} \quad (\text{A.II.5})$$

On émet alors l'hypothèse que nombre de moles résiduel est négligeable par rapport au nombre de moles initial ( $n_{res} \ll n_i$ ). Cette hypothèse est justifiée par les écarts de pression



entre les deux volumes avant leur mise en relation et qui sera vérifié en fin de calcul, une fois les valeurs de volume connues. Dans ce cas :

$$n_i = \frac{P_i \times Vm_3}{RT} = \frac{P_f(V_A + Vm_3)}{RT} \quad (\text{A.II.6})$$

Nous avons donc :

$$P_i \times Vm_3 = P_f(V_A + Vm_3)$$

$$P_i \times Vm_3 = P_f V_A + P_f Vm_3$$

$$Vm_3(P_i - P_f) = P_f \times V_A$$

$$Vm_3 = \frac{P_f \times V_A}{P_i - P_f} \quad (\text{A.II.7})$$

L'incertitude sur le volume  $Vm_3$  est calculée suivant la formule suivante :

$$\frac{\Delta Vm_3}{Vm_3} = \frac{\Delta V_A}{V_A} + 2 \frac{\Delta P_f}{P_f} + \frac{\Delta P_i}{P_i} \quad (\text{A.II.8})$$

Ces calculs et mesures ont été réalisés sur l'ensemble des volumes du dispositif d'hydrolyse.

Les résultats de la calibration du dispositif sont reportés dans le **Tableau A.2** ci-dessous :

**Tableau A.2 :** Pressions mesurées lors de la calibration des volumes du dispositif d'hydrolyse.

	$P_{\text{atm}}$ (mbar)	$\Delta P_{\text{atm}}$	$P_A$ (mbar)	$P_f$ (mbar)	$\Delta P_f$	V (ml)	$\Delta V$
$Vm_3$	1026,6	0,5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	86,8	0,5	27,9	0,3
$V_{\text{Ballon}}$	1027,1	0,5	$4,5 \cdot 10^{-3}$	550,6	0,5	320,7	0,5
$Vm_2$	1026,2	0,5	$4,9 \cdot 10^{-3}$	99,2	0,5	4,4	0,2

Les résultats de calibration connus, on peut maintenant vérifier l'hypothèse émise concernant le nombre négligeable de moles résiduel par rapport aux nombre de moles initial ( $n_{res} \ll n_i$ ). D'après les calculs précédemment,  $n_{res} = \frac{P_A \times V_A}{RT}$  et  $n_i = \frac{P_i \times Vm_3}{RT}$ .

Ainsi,  $n_{res} = 1,2 \times 10^{-10}$  et  $n_i = 3,6 \times 10^{-5}$ , il y a cinq ordres de grandeur entre les deux valeurs, cette hypothèse est donc justifiée.

## **Annexe II.2 :** Procédure mise en œuvre pour l'affinement Rietveld

Les affinements Rietveld ont été réalisés en suivant la même procédure pour chacun des diffractogrammes étudiés. Après avoir déterminé la fonction instrumentale du diffractomètre utilisé, première étape de l'affinement, la seconde étape consiste à déterminer le bruit de fond. On sélectionne manuellement un nombre ( $N_{ba}$ ) de points sur l'intervalle  $2\theta$  de l'acquisition en DRX. Ces données sont incluses dans un fichier (pcr) qui va nous permettre de réaliser l'affinement Rietveld. Cet affinement est une séquence d'ajustements successifs de la structure cristalline et de la microstructure à travers un certain nombre de paramètres.

Le premier paramètre à déterminer est le paramètre de maille. Ce paramètre est associé à la position des pics du diffractogramme donnée par la loi de Bragg ( $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ ). Cette position est liée à la structure cristalline de la phase étudiée, son groupe d'espace, le paramètre de maille. La position des pics est également sensible à la position de l'échantillon et la mesure du paramètre de maille peut donc être faussée par le positionnement de l'échantillon. Cela va induire un décalage en  $2\theta$  du diffractogramme enregistré proportionnel au décalage en  $Z$  de l'échantillon. Lors de l'affinement, le paramètre de maille ne peut être défini avec précision qu'à la condition d'avoir un diffractogramme obtenu sur un échantillon dont la position en  $Z$  ( $2\theta$ ) est parfaitement ajustée. Afin d'y arriver, il faut se baser sur un étalon, que l'on peut incorporer dans l'échantillon, dont le paramètre de maille est parfaitement connu. Dans le cas présent nous avons opté pour un étalon interne car le TiC extrait du composite contient de l'alumine. Nous avons donc pris l' $Al_2O_3$  comme référence interne pour la position en  $Z$  du diffractogramme, ce qui nous permet d'avoir un décalage en  $2\theta$  compris entre  $-0,01540^\circ$  et  $+0,01339^\circ$ .

Le second paramètre à ajuster est l'intensité des pics. Cette intensité est liée à la nature des atomes sur les sites et proportionnelle à la densité électronique (et donc au taux d'occupation des sites). L'acquisition des diffractogrammes dans le cas du TiC extrait a été réalisée en utilisant une fente à ouverture variable (ADS: *Automatic Divergence Slit*) en sortie du tube à rayons X. Cela signifie que la quantité de matière irradiée augmente avec l'augmentation de l'angle de mesure. Pour y palier, une fonction du logiciel HighScore permet un ajustement des données pour revenir à un volume constant. Les données ont donc été corrigées grâce à l'option « ADS to FDS » (*Fixed Divergence Slit*) du logiciel. Enfin, l'intensité des pics peut aussi être modifiée par une orientation préférentielle des cristaux lors de la préparation de

l'échantillon. Les poudres ont été déposées sur des porte-échantillons à fond strié afin d'éviter ce phénomène.

Le 3<sup>ème</sup> paramètre à affiner est le profil des pics. Il s'agit de la convolution d'une fonction d'appareillage et de caractéristiques microstructurales des phases (taille des cristallites, contraintes, etc...). D'abord, la largeur expérimentale qui dépend des paramètres instrumentaux propres à l'appareil de DRX utilisé. La fonction de résolution instrumentale (contenue dans le fichier IRF) est définie par la largeur spectrale du rayonnement incident ainsi que par les caractéristiques optiques de l'appareil. Ces paramètres sont déterminés au préalable en réalisant des acquisitions sur des échantillons étalons bien cristallisés avec des cristallites de grande dimension ( $> 1 \mu\text{m}$ ) conduisant à des élargissements de pics négligeables par rapport à ceux induits par l'appareil. L'élargissement des pics devient significatif pour une taille de cristallites inférieure à 100 nm. Enfin, la largeur d'un pic sera sensible à la présence de plusieurs populations de la phase étudiée. La variation du paramètre de maille entre les différentes populations va induire un élargissement des pics. Nous faisons ici l'hypothèse que nous avons majoritairement une seule population de TiC.

Un dernier paramètre peut être pris en compte pour le profil des pics. Il s'agit des contraintes subies à l'intérieur du composite. Dans le cas présent ce paramètre ne sera pas pris en compte car le travail est réalisé sur des poudres extraites et donc à priori libres des contraintes imposées par un composite massif.

## **Références Bibliographiques**



## Références Bibliographiques

- [Ban00]** Bandyopadhyay, D., Sharma, R. C. & Chakraborti, N. The Ti - N - C system (titanium - nitrogen - carbon). *Journal of Phase Equilibria* 21, 192–194 (2000).
- [BI00]** Davies, P., Kellie, J. L. F., Kay, R. N. M. & Wood, J. V. *Metal matrix alloys*. US Patent 6,099,664 (Google Patents, 2000)
- [BI06]** Schoenung, J. & Ye, J. *Synthesis of bulk, fully dense nanostructured metals and metal matrix composites*. US Patent Application 20060153728 (Google Patents, 2006)
- [BI13]** Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), Procédé d’élaboration d’un matériau nanocomposite Al-TiC. Brevet d’invention SP52319ID-BD12568. 11-01-2013.
- [Bin95]** Binder, S., Lengauer, W., Ettmayer, P., Bauer, J., Debuigne, J. & Bohn, M., Phase equilibria in the systems Ti-C-N, Zr-C-N and Hf-C-N. *Journal of Alloys and Compounds* 217, 128–136 (1995).
- [Bit62]** Bittner, H. & Goretzki, H. Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC. *Monatshefte für Chemie* 93, 1000–1004 (1962).
- [Bou01]** Bouix, J., Berthet, M.P., Bosselet, F., Favre, R., Peronnet, M., Rapaud, O., Viala, J.C., Vincent, C. & Vincent, H., Physico-chemistry of interfaces in inorganic-matrix composites. *Composites Science and Technology* 61, 355–362 (2001).
- [Boy00]** Boyd, J. & Lloyd, D. Clustering in particulate MMCs. *Comprehensive composite materials* 3, 139–148 (2000).
- [Car92]** Caracostas, C., Chiou, W.-A., Fine, M. & Cheng, H. Wear mechanisms during lubricated sliding of XD<sup>TM</sup> 2024-AlTiB<sub>2</sub> metal matrix composites against steel. *Scripta metallurgica et materialia* 27, 167–172 (1992).
- [Cha06]** Chaffron, L. et al., Nanocomposites base aluminium préparés par broyage et frittage réactifs, Note technique CEA/DMN/SRMP 2006-005 (2006).
- [Cho92]** Choi, Y., Mullins, M. E., Wijayatileke, K. & Lee, J. K. Fabrication of metal matrix composites of. *Metallurgical Transactions A* 23, 2387–2392 (1992).
- [Chr75]** Christensen, A. Neutron-diffraction investigation on single-crystals of Titanium Carbide, Titanium Nitride and Zirconium Nitride. 29, Munksgaard International Publishers Ltd. 35 Norre Sogade, PO Box 2148, DK-1016 Copenhagen, Denmark, (1975).
- [Cla91]** Claveyrolas, G. & Viala, J.-C. Réactivité chimique des fibres de carbone vis-à-vis du magnésium et de ses alliages = Chemical reactivity of carbon fibres with magnesium and its alloys. (1991).

- [Cly93] Clyne, T.W. & Withers, P.J. *An introduction to metal matrix composites*. (New York, NY, USA : Cambridge University Press, 1993).
- [Cor86] Corbin, N.D. & McCauley, J.W. *Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS): Current Status and Future Prospects*. (DTIC Document, 1986).
- [Cor09] Cornish, L., Cacciamani, G., Cupid, D. M., De Keyser, J. & others. in *Refractory metal systems* 63–101 (Springer, 2009).
- [Cou11] Courleux, A. Physico-chimie des échanges matrice/renfort dans un matériau composite acier/TiC. (Université Claude Bernard - Lyon I, 2011).
- [Dan01] Danielenko, V.M., Storchak-Fedyuk, A.N., Yagodkin, V.V., Bilanova, M.V. and Tretyachenko, L.A., The thermodynamic modeling of phase equilibria in the aluminium-titanium system, Abstract Of 6<sup>th</sup> Int. School-Conf. Phase Diagrams in Mater. Sci PDMS VI-2001, Kiev, Ukraine, 233-234 (2001).
- [Dav93] Davies, P., Kellie, J. & Wood, J. Development of cast aluminum MMCs. *Key Engineering Materials* 77, 357–361 (1993).
- [Der90] Dermakar, S., Matériaux composites à matrice métallique, Technique de l'ingénieur, étude et propriétés des métaux, Chapitre 2 (1990).
- [Dum99] Dumitrescu, L.F.S., Hillert, M. & Sundman, B., A reassessment of Ti-C-N based on a critical review of available assessments of Ti-N and Ti-C, *Z METALLKUN*, 90 (7), 534-541 (1999).
- [Dun96] Les références Dunod – Pratique des matériaux industriels, Chapitre 6-4 (1996)
- [Epi94] Epicier, T., Bosselet, F. & Viala, J. C. Microstructure of interfaces between a magnesium matrix and preoxidized silicon carbide particles. *Interface Science* 1, (1994).
- [Fer04] Ferro, G. & Jacquier, C. Growth by a vapour–liquid–solid mechanism: a new approach for silicon carbide epitaxy. *New journal of chemistry* 28, 889–896 (2004).
- [Fra98] Frage, N., Polak, M., Dariel, M. P., Frumin, N. & Levin, L. High-temperature phase equilibria in the Al-rich corner of the Al-Ti-C system. *Metallurgical and Materials Transactions A* 29, 1341–1345 (1998).
- [Fri03] Frisk, K. A revised thermodynamic description of the Ti–C system. *Calphad* 27, 367–373 (2003).
- [Fru97] Frumin, N., Frage, N., Polak, M. & Dariel, M. Wettability and phase formation in the TiC<sub>x</sub>Al system. *Scripta materialia* 37, 1263–1267 (1997).
- [Got94] Gotman, I., Koczak, M. J. & Shtessel, E. Fabrication of Al matrix in situ



- composites via self-propagating synthesis. *Materials Science and Engineering: A* 187, 189–199 (1994).
- [Gro88] Gros, J.P., Sundman, B. & Ansara, I. Thermodynamic modeling of the Ti-rich phases in the TiAl system. *Scripta Metallurgica* 22, 1587–1591 (1988).
- [Gro95] Gröbner, J., Lukas, H.-L. & Aldinger, F. Thermodynamic calculations in the Y-Al-C system. *Journal of Alloys and Compounds* 220, 8–14 (1995).
- [Gry04] Grytsiv, A. & Rogl, P. “Al-B-C Ternary Phase Diagram Evaluation, Materials Science International Team MSIT®. in *Light Metal Systems. Part 1* (eds. Effenberg, G. & Ilyenko, S.) 11A1, 29–51 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [Gry09] Grytsiv, A. & Rogl, P. Aluminium – Bron – Carbon, Materials Science International Team, MSIT®, in *Refractory metal systems* (eds. Effenberg, G. & Ilyenko, S.) 11E1, 10–38 (Springer Berlin Heidelberg, 2009).
- [Hug01] Hugosson, H.W., Korzhavyi, P., Jansson, U., Johansson, B. & Eriksson, O. Phase stabilities and structural relaxations in substoichiometric TiC  $1 - x$ . *Physical Review B* 63, (2001).
- [ILPI] Interactive Learning Paradigms Incorporated  
<http://www.ilpi.com/inorganic/structures/nac1/>
- [Ish98] Ishizaki, K., Komarneni, S. & Nanko, M. *Porous Materials*. 4, (Springer US, 1998).
- [Jar91] Jarfors, A., Fredriksson, H. & Froyen, L. On the thermodynamics and kinetics of carbides in the aluminium-rich corner of the Al-Ti-C phase diagram. *Materials Science and Engineering: A* 135, 119–123 (1991).
- [Jar93] Jarfors, A.E.W., Svendsen, L., Wallinder, M. & Fredriksson, H. Reactions during infiltration of. *Metallurgical Transactions A* 24, 2577–2583 (1993).
- [Jon96] Jonsson, S. Assessment of the Ti-C system. *Zeitschrift für Metallkunde* 87, 703–712 (1996).
- [Kar97] Karantzalis, A.E., Wyatt, S. & Kennedy, A.R. The mechanical properties of Al-TiC metal matrix composites fabricated by a flux-casting technique. *Materials Science and Engineering: A* 237, 200–206 (1997).
- [Kat92] Kattner, U.R., Lin, J.-C. & Chang, Y.A. Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System. *Metallurgical Transactions A* 23, 2081–2090 (1992).

- [Kau70]** Kaufmann, L. and Berstein, H., Calculation of regular solution phase diagrams for Titanium-base binary systems, Computer calculation of phase diagrams, refractory materials, Vol. 4, Academic Press, new York, 183-195 (1970).
- [Kau73]** Kaufmann, L. & Nestor, H., Phase stability and equilibria as affected by the physical properties and electronic structure of Titanium alloys, Titanium science and technology, Vol 2, R.I. Jaffee and H.M. Burte, Ed., Plenum Press, New York, 773-800 (1973).
- [Kau78]** Kaufmann, L. & Nestor, H., Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems – V, Calphad, 2(4), 325-348 (1978).
- [Kel95]** Kellie, J. & Wood, J. Reaction processing in the metals industry. *Materials world* 3, 10–12 (1995).
- [Ken00a]** Kennedy, A.R., Weston, D.P., Jones, M.I. & Enel, C. Reaction in Al-Ti-C powders and its relation to the formation and stability of TiC in Al at high temperatures. *Scripta Materialia* 42, 1187–1192 (2000).
- [Ken00b]** Kennedy, A.R. & Wyatt, S.M. The effect of processing on the mechanical properties and interfacial strength of aluminium/TiC MMCs. *Composites Science and Technology* 60, 307–314 (2000).
- [Ken01]** Kennedy, A.R. & Wyatt, S.M. Characterising particle–matrix interfacial bonding in particulate Al–TiC MMCs produced by different methods. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32, 555–559 (2001).
- [Ker84]** Kerans, R.J., Mazdidasni, K.S., Ruh, R. & Lipsitt, H.A. Solubility of Metals in Substoichiometric TiC<sub>1-x</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* 67, 34–38 (1984).
- [Ker08]** Kerti, I. & Toptan, F. Microstructural variations in cast B<sub>4</sub>C-reinforced aluminium matrix composites (AMCs). *Materials Letters* 62, 1215–1218 (2008).
- [Kra93]** Krajewski, P.E., Allison, J.E. & Jones, J.W. The influence of matrix microstructure and particle reinforcement on the creep behavior of 2219 aluminum. *Metallurgical Transactions A* 24, 2731–2741 (1993).
- [Kur90]** Kuruvilla, A.K., Prasad, K.S., Bhanuprasad, V.V. & Mahajan, Y.R. Microstructure-property correlation in AlTiB<sub>2</sub> (XD) composites. *Scripta Metallurgica et Materialia* 24, 873–878 (1990).
- [Len95]** Lengauer, W., Binder, S., Aigner, K., Ettmayer, P., Guillou, A., Debuigne, J. & Groboth, G, Solid-State Properties of Group Ivb Carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds* 217, 137–147 (1995).

- [Lew87] Lewandowski, J.J. & Liu, C. in: P. Kumar (Ed.), *Proceedings of the Processing and Properties for Powder Metallurgy Composites*, TMS, Warrendale, PA, 117 (1987).
- [Li94] Li, J.-G. Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements: A review. *Ceramics International* 20, 391–412 (1994).
- [Loy00] Lloyd, D.J. & Jin, I. in *Comprehensive Composite Materials* 555–577 (Elsevier, 2000).
- [Lop06] López, V.H. & Kennedy, A.R. Flux-assisted wetting and spreading of Al on TiC. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 356–362 (2006).
- [Mas90] Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P. & Kacprzak, L. Binary alloy phase diagrams. vol. 3. *ASM International, 1990*, 1485 (1990).
- [Maz13] Mazaheri, Y., Meratian, M., Emadi, R. & Najarian, A. R. Comparison of microstructural and mechanical properties of Al–TiC, Al–B<sub>4</sub>C and Al–TiC–B<sub>4</sub>C composites prepared by casting techniques. *Materials Science and Engineering: A* 560, 278–287 (2013).
- [Mey97] Meyer, F.D. & Hillebrecht, H. Synthesis and crystal structure of Al<sub>3</sub>BC, the first boridecarbide of aluminium. *Journal of Alloys and Compounds* 252, 98–102 (1997).
- [Mik86] Mikucki, B. Magnesium matrix composites at dow: status update. in *43 rd Annual World Magnesium Conference, Proceedings* 13–23 (1986).
- [Mis88] Mishurda, J.C., Lin, J.C., Chang, Y.A. & Perepezko, J.H. Titanium-Aluminide Alloys Between the Compositions Ti<sub>3</sub> Al and TiAl. in *Symposium H – High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III* 133, (1988).
- [Mis02] Miserez, A.G.T. Fracture and toughening of high volume fraction ceramic particle reinforced metals. (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002).
- [Mit91] Mitra, R., Chiou, W.A., Weertman, J.R., Fine, M.E. & Aikin, R.M. Relaxation mechanisms at the interfaces in XD<sup>TM</sup> Al/TiCp metal matrix composites. *Scripta Metallurgica et Materialia* 25, 2689–2694 (1991).
- [Mit93] Mitra, R., Fine, M.e. & Weertman, J.r. Chemical reaction strengthening of Al/TiC metal matrix composites by isothermal heat treatment at 913 K. *Journal of Materials Research* 8, 2370–2379 (1993).
- [Mur87a] Murray, J.L., Okamoto, H. & Massalski, T.B. The Al–Au (Aluminum-gold) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 8, 20–30 (1987).

- [Mur87b] Murray, J.L. Phase diagrams of binary titanium alloys. *ASM International*, 1987, 354 (1987).
- [Mur88] Murray, J.L., Calculation of the titanium-aluminum phase diagram. *Metallurgical Transactions A* 19, 243–247 (1988).
- [Neu72] Neumann, G., Kieffer, R. & Ettmayer, P. Über das System TiC–TiN–TiO. *Monatshefte für Chemie* 103, 1130–1137 (1972).
- [Nor63] Norton, J. & Lewis, R. Advanced Metals Research Corp. *Advanced Metals Research Corp* (1963).
- [Oeh93] Oehring, M., Klassen, T. & Bormann, R. The formation of metastable Ti–Al solid solutions by mechanical alloying and ball milling. *Journal of Materials Research* 8, 2819–2829 (1993).
- [Ohn00] Ohnuma, I., Fujita, Y., Mitsui, H., Ishikawa, K., Kainuma, R. & Ishida, K. Phase equilibria in the Ti–Al binary system. *Acta Materialia* 48, 3113–3123 (2000).
- [Oka06] Okamoto, H. C-Ti (Carbon-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27, 306 (2006).
- [Oka14] Okamoto, H. C-Ti (Carbon-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 19, 89–89 (2014).
- [Pan96] Pandey, A.B., Mishra, R.S. & Mahajan, Y.R. Effect of isothermal heat treatment on the creep behaviour of an Al-TiCp composite. *Materials Science and Engineering: A* 206, 270–278 (1996).
- [Pie94] Pietzka, M.A. & Schuster, J.C. Summary of constitutional data on the Aluminum-Carbon-Titanium system. *Journal of Phase Equilibria* 15, 392–400 (1994).
- [Ras66] Rassaerts, H., Benesovsky, F. & Nowotny, H. Investigation of the Ti-and Hf-Cr-C Systems. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* 14, 23–2 (1966).
- [Rud65] Rudy, H.D., & Bruckl, C. AFML TR 65-2 Part 1, vol 2. Technical report, Air Force Materials Laboratory , Research and Technology Division, Air Force Systems Command, Wright-Patterson, A.F.B, Ohio (1965)
- [Sah91a] Sahoo, P. & Koczak, M.J. Microstructure-property relationships of in situ reacted TiC/Al-Cu metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A* 131, 69–76 (1991).
- [Sah91b] Sahoo, P. & Koczak, M.J. Analysis of in situ formation of titanium carbide in aluminum alloys. *Materials Science and Engineering : A* 144, 37–44 (1991).
- [Sam15] Samer, N., Andrieux, J., Gardiola, B., Karnatak, N., Martin, O., Kurita, H., Chaffron, L., Gourdet, S., Lay, S., Dezellus, O. Microstructure and mechanical

- properties of an Al–TiC metal matrix composite obtained by reactive synthesis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 72, 50–57 (2015).
- [Sat92] Satyaprasad, K., Mahajan, Y.R. & Bhanuprasad, V.V. Strengthening of Al/20 v/o TiC composites by isothermal heat treatment. *Scripta Metallurgica et Materialia* 26, 711–716 (1992).
- [Sau92] Saunders, N. & Chandrasekaran, L. Phase diagram modeling for titanium alloys with light element impurities. *Journal of Phase Equilibria* 13, 612–619 (1992).
- [Sau95] Saunders, N. & Ansara, I. COST507: Thermochemical database for light metal alloys. *European Commission, Brussels/Luxembourg* 103, 52-56 (1995).
- [Sau96] Saunders, N. Modelling of phase equilibria in Al-Ti alloys, Titanium'95 – Science and technology, P.A. Blenkinsop, W.J. Evans, and H.M. Flower, Ed., Inst. Materials, London, UK, Vol 3, 2167-2176 (1996).
- [Sau98] Saunders, N., Ansara, I. & embourg, A.T., System Al-Ti, COST507 : Thermochemical Database for light metal Alloys, Vol.2, 89-94 (1998).
- [Sch84] Schuhmacher, M. & Eveno, P. Oxygen diffusion in titanium carbide. *Solid State Ionics* 12, 263–270 (1984).
- [Sch06] Schuster, J.C. & Palm, M. Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27, 255–277 (2006).
- [Sei96] Seifert, H.J., Lukas, H.L. & Petzow, G. Thermodynamic optimization of the Ti-C system. *Journal of Phase Equilibria* 17, 24–35 (1996).
- [SF07] Schmid-Fetzer, R. *et al.* Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. *Calphad* 31, 38–52 (2007).
- [She02] Shen, G., Tang, C., An, C., Yang, Q., Wang, C. & Qian, Y. A simple route to prepare nanocrystalline titanium carbonitride. *Materials Research Bulletin* 37, 1207–1211 (2002).
- [Sim78] Simensen, C.J. Gas-chromatographic analysis of carbides in aluminium and magnesium. *Zeitschrift für Analytische Chemie* 292, 207–212 (1978).
- [Sim89] Simensen, C.J. Comments on the solubility of carbon in molten aluminum. *Metallurgical Transactions A* 20, 191–191 (1989).
- [Sob91] Soboyejo, W.O., Lederich, R.J. & Sastry, S.M.L., Fatigue and Fracture of In-Situ Composites, *High Performance Composites for the 1990's : Proceedings of a TMS Northeast Regional Symposium Sponsored by TMS-New Jersey Chapter Held at Morristown, New Jersey, June 6-8, 1990*. Ed. Das, S. K., Ballard, C. & Marikar, F. (Minerals, Metals & Materials Society), 127–141 (1991).

- [Sto67] Storms, E. Refractory materials. *The Refractory Carbides*", Academic Press New York 2, (1967).
- [Su14] Su, X., Fu, F., Yan, Y., Zheng, G., Liang, T., Zhang, Q., Cheng, X., Yang, D., Chi, H., Tang, X., Zhang, Q., Uher, C. Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing. *Nature Communications* 5, 4908 (2014).
- [Sur01] Suresh, C.H. & Koga, N. A Consistent Approach toward Atomic Radii. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 5940–5944 (2001).
- [Tjo99] Tjong, S.C., Lau, K.C. & Wu, S.Q. Wear of al-based hybrid composites containing BN and SiC particulates. *Metallurgical and Materials Transactions A* 30, 2551–2555 (1999).
- [Tjo00] Tjong, S.C. & Ma, Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Materials Science and Engineering : R : Reports* 29, 49–113 (2000).
- [Ton95] Tong, X.C., Shen, N.F. & Liu, B.C. The structure of a rapidly solidified Al-Fe-Ti-C alloy. *Journal of Materials Science* 30, 3680–3689 (1995).
- [Ton98a] Tong, X.C. Fabrication of in situ TiC reinforced aluminum matrix composites Part I: Microstructural characterization. *Journal of Materials Science* 33, 5365–5374 (1998).
- [Ton98b] Tong, X.C. & Fang, H.S. Al-TiC composites In Situ-processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: Part I. Microstructural evolution. *Metallurgical and Materials Transactions A* 29, 875–891 (1998).
- [Ton98c] Tong, X.C. & Fang, H.S. Al-TiC composites in situ-processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: Part II. Mechanical behavior. *Metallurgical and Materials Transactions A* 29, 893–902 (1998).
- [Tze00] Tzenov, N.V. & Barsoum, M.W. Synthesis and Characterization of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 825–832 (2000).
- [VA95] Van Aken, D.C., Krajewski, P.E., Vyletel, G.M., Allison, J.E. & Jones, J.W. Recrystallization and grain growth phenomena in a particle-reinforced aluminum composite. *Metallurgical and Materials Transactions A* 26, 1395–1405 (1995).
- [Val03]. Valeeva, A.A., Rempel, A.A. & Gusev, A.I. Structure and Specific Heat of Disordered and Ordered Titanium Monoxide TiO<sub>y</sub>. *Journal of Structural Chemistry* 44, 235–242 (2003).
- [Via90] Viala, J.C., Vincent, C., Vincent, H. & Bouix, J. Approche thermodynamique de



- l'interaction chimique entre l'aluminium et le carbure de titane. *Materials Research Bulletin* 25, 457–464 (1990).
- [Via95] Viala, J.C., Peillon, N., Clochefert, L. & Bouix, J. Diffusion paths and reaction mechanisms in the high-temperature chemical interaction between carbon and titanium aluminides. *Materials Science and Engineering: A* 203, 222–237 (1995).
- [Via97] Viala, J.C., Bouix, J., Gonzalez, G. & Esnouf, C. Chemical reactivity of aluminium with boron carbide. *Journal of Materials Science* 32, 4559–4573 (1997).
- [Vic72] Vicens, J. & Chermant, J. Contribution to study of system Titanium-Carbon-Oxygen. *Revue de Chimie Minérale* 9, 557 (1972).
- [VL89] Van Loo, F., Wakelkamp, W., Bastin, G. & Metselaar, R. Diffusion of carbon in  $TiC_{1-y}$  and  $ZrC_{1-y}$ . *Solid State Ionics* 32-33, 824–832 (1989).
- [Vyl91] Vyletel, G.M., Van Aken, D.C. & Allison, J.E. Effect of microstructure on the cyclic response and fatigue behavior of an XDTM aluminum metal matrix composite. *Scripta Metallurgica et Materialia* 25, 2405–2410 (1991).
- [Vyl93] Vyletel, G.M., Allison, J.E. & Aken, D.C. The influence of matrix microstructure. *Metallurgical Transactions A* 24, 2545–2557 (1993).
- [Vyl95] Vyletel, G.M., Allison, J.E. & Aken, D.C.V. The effect of matrix microstructure on cyclic response and fatigue behavior of particle- reinforced 2219 aluminum: Part I. room temperature behavior. *Metallurgical and Materials Transactions A* 26, 3143–3154 (1995).
- [Wal99] Waldner, P. & Eriksson, G. Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen. *Calphad* 23, 189–218 (1999).
- [Wal48] Walton, W.H. Feret's Statistical Diameter as a Measure of Particle Size. *Nature* 162, 329–330 (1948).
- [Wen93] Wen, H. Sc., 'Thermodynamic Calculations and Constitution of the Al-B-C-N-Si-Ti System'. Thesis, University Stuttgart, 1–183 (1993).
- [Whi93] Whitehouse, A.F. & Clyne, T.W. Cavity formation during tensile straining of particulate and short fibre metal matrix composites. *Acta Metallurgica et Materialia* 41, 1701–1711 (1993).
- [Whi94] Whitehouse, A.F. & Clyne, T.W. Effect of test conditions on cavitation and failure during tensile loading of discontinuous metal matrix composites. *Materials Science and Technology* 10, 468–474 (1994).
- [Whi95] Whitehouse, A.F. & Clyne, T.W. Critical stress criteria for interfacial cavitation in

- MMCs. *Acta Metallurgica et Materialia* 43, 2107–2114 (1995).
- [Wit08] Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Rex, S. & Velikanova, T.Y. The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 64–77 (2008).
- [Wit09] Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Zollinger, J., Artyukh, L.V. & Velikanova, T.Y.. The Al–B–Nb–Ti system: V. Thermodynamic description of the ternary system Al–B–Ti. *Journal of Alloys and Compounds* 474, 86–104 (2009).
- [Wit15] Witusiewicz, V.T. Hallstedt, B., Bondar, A.A., Hecht, U., Sleptsov, S.V. & Velikanova, T.Y. Thermodynamic description of the Al–C–Ti system. *Journal of Alloys and Compounds* 623, 480–496 (2015).
- [Wok98] Wokulska, K. Thermal expansion of whiskers of Ti(C,N) solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds* 264, 223–227 (1998).
- [Ye04] Ye, H.Z. & Liu, X.Y. Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of Materials Science* 39, 6153–6171 (2004).
- [Zha93] Zhang, S., Qin, C.D. & Lim, L.C. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 12, 329–333 (1993).
- [Zha97] Zhang, F., Chen, S.L., Chang, Y.A. & Kattner, U.R. A thermodynamic description of the Ti–Al system. *Intermetallics* 5, 471–482 (1997).





